

# INTRODUCCIÓN A LA TERMODINÁMICA

## INTRODUCCIÓN

- El péndulo balístico
- El calórico

## DESDE EL PUNTO DE VISTA MECÁNICO

- Flujos de energía internos al sistema: Equilibrio térmico, potenciales y procesos cuasiestáticos.

-El calórico, concepto incompleto. Transformación de la Energía. Rozamiento

## PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA Y CAPACIDAD CALORÍFICA

- Coeficientes de dilatación, compresibilidad y piezotérmico y relación entre ellos
- Capacidad calorífica en procesos arbitrarios
- Experiencia de Joule : equivalente mecánico del calor

## TEOREMA DEL VIRIAL.

- Caso de una sola partícula
- Caso de varias partículas
- Las fuerzas intermoleculares

## ECUACION DE ESTADO Y ECUACION ENERGÉTICA DE UN GAS

- Ecuación Energética de un Gas. Variables extensivas e intensivas
- Ecuaciones del virial en función de la presión y la temperatura
- La ecuación de estado de gases de Van der Waals

## EXPERIENCIAS RELEVANTES CON GASES REALES

- Expansión libre adiabática de un gas
- Efecto Joule-Thomson
- Isotermas de Andrews
- Presiones parciales y condensación. La máquina de vapor

## LA ECUACION DE VAN DER WAALS Y LOS GASES REALES

- Temperatura de Boyle
- Saturación y Punto Crítico
- Saturación y Estados Metastables

## SEGUNDO PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA

- La máquina y el teorema de Carnot
- Cálculo del rendimiento de la máquina de Carnot
- Generalización de resultados
- Entropía
- Significado físico de la entropía

## CONSECUENCIAS MATEMÁTICAS DEL PRIMER Y SEGUNDO PRINCIPIO

- Relación entre la ecuación de estado y la ecuación energética de un gas
- Relación entre la ecuación de estado y la entropía. Aplicación al efecto Joule-Thomson
- Calores específicos relacionados por la ecuación de estado y la velocidad del sonido
- Ecuación de Euler de la Energía Interna. Ecuación de Gibbs-Duhem

## DESARROLLO ESPONTÁNEO DE UN PROCESO FÍSICO Y

## POTENCIALES TERMODINÁMICOS

- Extremos de la función Entropía
- Aplicación a los gases y al efecto Joule-Thomson
- Equilibrio y Estabilidad Termodinámica
- Expansión libre de un gas, energía libre y trabajo químico
- Potencial químico y entalpía libre

## REFERENCIAS

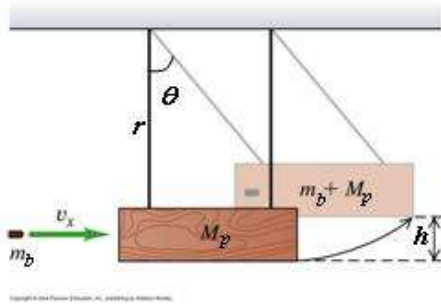
## APÉNDICE MATEMÁTICO

- Funciones implícitas
- La transformación de Legendre
- Jacobianos
- Análisis del resultado para el mínimo condicionado de la entropía
- Átomos y movimiento browniano



## INTRODUCCIÓN

### El péndulo balístico



La imagen representa el funcionamiento de un péndulo balístico. Se dispara una bala  $b$  contra el bloque del péndulo  $p$ . La bala queda alojada en dicho bloque y este se mueve hasta alcanzar una altura máxima  $h_{max}$ . Podemos pensar en una aplicación inmediata del principio de conservación de la energía mecánica en este problema. Observamos que el movimiento de la masa del péndulo es un desplazamiento sin giro,

de modo que no tenemos que considerar la energía cinética de rotación y por tanto tenemos

$$\frac{1}{2} m_b v^2 = (M_p + m_b) g h_{max} \Rightarrow v = \sqrt{\frac{M_p + m_b}{m_b}} \sqrt{2 g h_{max}}$$

es decir, la energía cinética inicial de la bala se ha transformado en energía potencial cuando el bloque del péndulo llega a su desplazamiento máximo a la derecha y hacia arriba; y por tanto, por máximo, su velocidad se anula en este punto ya que no hay que considerar ningún giro del bloque respecto del sistema de coordenadas del laboratorio. Sin embargo hay un problema grave con este planteamiento. Si realizamos la experiencia, podemos obtener velocidades de la bala del orden de 200 km/h, cuando lo predicho en la fórmula anterior son velocidades del orden de 20 km/h. La conclusión necesaria es que la energía mecánica no se conserva en este caso. Hay una pérdida, extinción o disipación de energía mecánica. Este proceso de extinción de energía mecánica ocurre cuando la bala impacta el bloque del péndulo y está asociado a las fuerzas que se ponen de manifiesto en el rozamiento y deformación internas que afectan al bloque y a la bala. Estas fuerzas no son conservativas y por tanto la energía mecánica no se conserva. Sin embargo, la conservación del impulso mecánico no está afectada en principio por esta extinción de energía mecánica y podemos aplicarlo al impacto suponiendo que el tiempo de impacto, es decir, el tiempo que tarda la bala desde que toca la superficie del bloque hasta que queda alojada en reposo relativo respecto al bloque, es tan pequeño que el bloque apenas ha modificado su altura

$$\begin{aligned} m_b v &= (M_p + m_b) v' \\ \frac{1}{2} (M_p + m_b) (v')^2 &= (M_p + m_b) g h_{max} \\ \Rightarrow v &= \left( \frac{M_p + m_b}{m_b} \right) \sqrt{2 g h_{max}} \end{aligned}$$

posteriormente al impacto las fuerzas que actúan, gravedad y tensión de la cuerda, son conservativas y podemos aplicar el principio de conservación de la energía mecánica. Este segundo resultado es mas acorde con la experiencia.

Por supuesto existen muchos mas casos de *disipación de energía mecánica* asociados al rozamiento, como puede ser el caso de la viscosidad de fluidos. El problema clásico de la bola y la cadena [1] también presenta disipación de energía mecánica. En todos los casos podemos constatar un aumento de la temperatura asociada a esta disipación que podemos medir con un termómetro.

El péndulo balístico fue inventado en 1742 por *Benjamin Robins*. En este tiempo se estaba ampliando la mecánica de Newton para incluir la física de fluidos, la elasticidad, el sólido rígido...es decir, se suponía que la base de la física era esencialmente mecánica. Esto supone explicar el comportamiento físico en base a la existencia de partículas o elementos materiales de tamaño muy pequeño. Si partimos de una interpretación mecánica debemos explicar la disipación de energía mecánica en el péndulo balístico a partir del comportamiento de las partículas afectadas en el péndulo y la bala. Lo mas inmediato es suponer que estas partículas han aumentado su energía cinética en una forma tal que no afecte finalmente al impulso mecánico; ya que no observamos disipación u ocultación del impulso mecánico en el proceso de extinción de energía mecánica. Por tanto las partículas deben sufrir algún tipo de *oscilación, giro o movimiento conjunto desordenado* que, al menos en promedio, no suponga absorción de impulso mecánico aunque sí de energía. Además este tipo de movimiento interno es compatible con un aspecto macroscópico externo del sistema aproximadamente invariable. Puede que inicialmente estos movimientos sean ondas mecánicas en el bloque en el momento del impacto, pero después de cierto tiempo las ondas desaparecen y la energía debería permanecer en las partículas. Si esta es la física interna del proceso de disipación, entonces la *Temperatura* está relacionada con estos movimientos internos. Si deseamos mantener un principio de conservación de la energía genérico, entonces debemos incluir un término de *energía interna térmica* que justifique la energía asociada a estos procesos internos. De esta forma el planteamiento que hicimos inicialmente debería ser

$$\frac{1}{2}m_b v_b^2 = \frac{1}{2}(M_p + m_b)v_p^2 + (M_p + m_b)gh + U(T, \dots)$$

donde  $U$  representa la *energía interna* y depende, al menos, de la temperatura del bloque del péndulo. Note el lector que esta energía interna  $U$  está presente también en un *sistema de coordenadas intrínseco* al bloque [2]. Si el péndulo girase, la energía de rotación del sólido rígido no formaría parte de la energía interna tampoco y esta energía interna seguiría manifestándose como fenómeno térmico en un sistema de coordenadas intrínseco en que el observador no percibiría el movimiento del bloque. En resumen, la energía interna no tiene asignado un impulso mecánico *neto*; es por ello que la energía interna se suele asociar a un sistema de coordenadas intrínseco que elimine el giro mecánico y con origen en el centro de masa de cada sistema físico considerado. Se puede encontrar fácilmente una *medida* de  $U$  para el péndulo balístico despejando de la ecuación anterior. Por supuesto en este cálculo no aparecerá la temperatura, pero el lector debe diferenciar claramente entre los conceptos “*se mide por*” y “*depende de*”, entre una *medida* y una *relación causal*.

### El calórico

Entorno a la misma fecha en que *Robins* ideó el péndulo balístico, existía una teoría física que explicaba los fenómenos térmicos a partir de la existencia de un *fluido imponderable* denominado *calórico*. Como señala *Einstein*, nuestras ideas dependen de nuestras experiencias como la ropa de la forma de nuestros cuerpos; así que empezaremos por las experiencias térmicas básicas. Primero que nada necesitamos algún dispositivo físico que sea capaz de aislar el calórico en una zona controlada del espacio. Este dispositivo se denomina calorímetro y suponemos que funciona como una barrera que no deja pasar el calórico de fuera hacia dentro ni de dentro hacia fuera. Calentamos dos masas iguales de agua, la primera a una temperatura  $T_1$  y la segunda a una temperatura  $T_2$ , y las mezclamos en el calorímetro. *Después de cierto tiempo la temperatura final  $T_f$  de la mezcla se hace homogénea* y resulta ser en este caso la media de las temperaturas iniciales. Si tomamos las dos cantidades de agua con masas diferentes, la temperatura final resultante es la media ponderada:

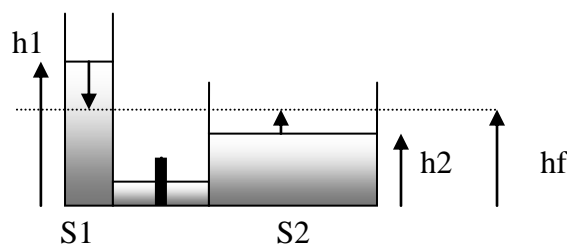
$$T_f = \frac{m_1 T_1 + m_2 T_2}{m_1 + m_2}$$

Si mezclamos agua y otro material que no se disuelva, como por ejemplo un trozo de metal; entonces debemos incluir un coeficiente  $c_2$  específico del material que de cuenta del distinto comportamiento calórico del material respecto del agua. La temperatura final de la mezcla será en este caso (el índice 2 se refiere al metal)

$$T_f = \frac{m_1 T_1 + m_2 c_2 T_2}{m_1 + m_2 c_2}$$

generalizando, para el agua el coeficiente es  $c_1=1$ . De modo que este coeficiente transforma la masa de un material específico en el equivalente calórico correspondiente en agua :  $m_2$  kilogramos de metal equivalen calóricamente a  $m_2 c_2$  kilogramos de agua. Estos resultados se pueden interpretar rápidamente como el intercambio entre los subsistemas 1 y 2 de una magnitud física *aditiva*, el calórico  $Q$ , que permanece constante en todo el proceso. En efecto la ecuación anterior se puede poner como

$$m_1(T_f - T_1) + m_2 c(T_f - T_2) = 0 = \Delta Q_1 + \Delta Q_2 = \Delta(Q_1 + Q_2) = \Delta Q = 0$$



Podemos hacer una analogía sorprendentemente paralela entre estas experiencias y otras procedentes de la mecánica de fluidos. En los vasos comunicantes del dibujo, inicialmente la presión en el fondo de cada vaso es diferente, ya que la altura de la

columna de agua es diferente. Si abrimos la válvula y conectamos los dos vasos, la diferencia de presiones moverá el fluido de la zona de mayor presión a la de menor presión. Este flujo se mantendrá hasta que, después de cierto

tiempo, se llegue a un equilibrio de presiones en el fondo de los vasos, lo que requiere que la altura final del agua sea la misma en los dos vasos :  $h_f$ . La masa total de agua debe conservarse en el proceso y por tanto

$$\rho S_1 h_1 + \rho S_2 h_2 = cte \Rightarrow \rho S_1 \Delta h_1 + \rho S_2 \Delta h_2 = 0;$$

$$\Delta h_1 = h_f - h_1 ; \Delta h_2 = h_f - h_2$$

podemos hacer la siguiente tabla de analogías

Conservación de la masa	Conservación del calórico
Presión en el fondo (o altura)	Temperatura
$\rho S$	$mC$ , masa calórica equivalente

Esta analogía sugiere que el movimiento del calórico es similar al movimiento de un fluido. Si en un fluido la fuerza directora es la diferencia de presiones, en el caso del calórico la fuerza directora es la diferencia de temperaturas. La tendencia natural del calórico es equilibrar la temperatura de un sistema moviéndose de zonas de mayor temperatura a zonas de menor temperatura; de la misma forma que la tendencia al equilibrio de presiones hace moverse al fluido de las zonas de mayor presión a las de menor presión.

En función de esto, podemos pensar en una ecuación diferencial similar a la de Euler de mecánica de fluidos, donde el gradiente de presiones se sustituya por gradiente de temperatura para describir el movimiento del calórico. Sin embargo en esto aparece una dificultad : en las experiencias descritas, no es posible detectar una modificación de la masa de un cuerpo al calentarlo o enfriarlo. En su momento esta situación se catalogo como *fluido imponderable*. El calórico no era el único en esta categoría, también se concebía la corriente eléctrica como fluido imponderable. En el dominio de la electricidad se conocía la ley *Ohm* que relacionaba la corriente eléctrica con las variaciones de potencial eléctrico  $V$

$$\rho_e \bar{v}_e = \bar{J}_e = \sigma \bar{E} = -\sigma \bar{\nabla} V$$

donde  $\rho_e$  hace referencia a la densidad del fluido eléctrico,  $\sigma$  es la conductividad eléctrica y  $v_e$  a la velocidad de dicho fluido en el punto considerado. *Joseph Fourier* siguió esta analogía y propuso para el movimiento del calórico la siguiente ley

$$\rho_c \bar{v}_c = \bar{J}_c = -\kappa \bar{\nabla} T$$

donde ahora  $\rho_c$  hace referencia a la densidad del fluido calórico y  $v_c$  a la velocidad del fluido calórico en el punto considerado. El coeficiente  $k$  se denomina conductividad térmica y es una constante específica del material en el que se mueve el calórico. Recordando lo presentado en [1] sobre mecánica de fluidos, podemos aplicar a la ecuación anterior el operador divergencia

$$\bar{\nabla} \cdot (\rho_c \bar{v}_c) = \bar{\nabla} \cdot \bar{J}_c = -\kappa \bar{\nabla} \cdot \bar{\nabla} T = -\kappa \bar{\nabla}^2 T$$

de forma similar a la ley de conservación de la masa vista en [1], la de conservación del calórico sería

$$\bar{\nabla} \cdot \bar{J}_c + \frac{\partial \rho_c}{\partial t} = q(x, y, z, t)$$

donde  $q$  hace referencia a procesos de creación o extinción de calórico que se den en el sistema estudiado : por ejemplo rozamientos mecánicos, creación de corrientes de convección, combustión, reacciones químicas o calor generado por resistencia eléctrica (efecto joule). Sustituyendo la *Ley de Fourier* en la ecuación de conservación del calórico tenemos

$$\frac{\partial \rho_c}{\partial t} = q + \kappa \bar{\nabla}^2 T$$

Podemos calcular el cambio en la densidad de calórico en un punto dado y un instante  $dt$  mediante el cambio de temperatura en ese mismo punto y ese mismo instante. Si suponemos que la modificación de densidad del material (donde se mueve el calórico) debida al cambio de temperatura (dilatación) es despreciable podemos poner

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = q + \kappa \bar{\nabla}^2 T$$

donde  $\rho$  es la densidad de materia y  $c$  la capacidad calorífica del material. *Fourier* consiguió encontrar la solución general de esta ecuación diferencial y contrastar experimentalmente con éxito los resultados esperados según la citada ecuación.

## DESDE EL PUNTO DE VISTA MECÁNICO

El desarrollo de la interpretación mecánica de los fenómenos térmicos fue históricamente un largo y difícil trabajo de comprensión. En su base está la naturaleza atómica de la materia. Sin embargo ahora podemos, y debemos, ver las cosas desde una perspectiva mas elevada que simplifique, al menos conceptualmente, los caminos tortuosos de los pioneros.

El sistema mecánico mas general es un conjunto de partículas (átomos o moléculas) con masa que podemos *distinguir* de algún modo del contexto físico en que están. Tal distinción puede ser evidente a los sentidos; como en el caso de un sólido con límites físicos claros, o puede ser cuestión de principio como en el caso de un montón de sal disuelta en agua. Sobre las partículas del sistema actúan las fuerzas internas, debidas a otras partículas del sistema, y fuerzas procedentes del exterior del sistema. Recordando lo expuesto en [2], la energía mecánica intercambiada por la partícula  $i$ -ésima corresponde al trabajo de la fuerza neta que actúa sobre dicha partícula, que a su vez debe ser igual a la variación de energía cinética de dicha partícula según la 2ª Ley de Newton

$$dW_i = \bar{F}_i^{Total} \cdot d\bar{r}_i = \left( \bar{F}_i^{Externa} + \sum_j \bar{F}_{ij}^{Interna} \right) \cdot d\bar{r}_i = m_i \frac{d\bar{v}_i}{dt} \cdot d\bar{r}_i = d\left( \frac{1}{2} m_i v_i^{-2} \right)$$

sumando todas las contribuciones

$$dW^{Total} = \sum_i dW_i = \sum_i \bar{F}_i^{Externa} \cdot d\bar{r}_i + \sum_{ij} \bar{F}_{ij}^{Interna} \cdot d\bar{r}_i = d\left( \sum_i \frac{1}{2} m_i v_i^{-2} \right)$$

Nos fijamos en el término del trabajo debido a fuerzas internas, sumando en grupos  $\{ij\}$  y aplicando la 3ª Ley de Newton

$$\sum_{ij} \bar{F}_{ij}^{Interna} \cdot d\bar{r}_i = \sum_{\{ij\}} \bar{F}_{ij}^{Interna} \cdot d\bar{r}_i + \bar{F}_{ji}^{Interna} \cdot d\bar{r}_j = \sum_{\{ij\}} \bar{F}_{ij}^{Interna} \cdot (d\bar{r}_i - d\bar{r}_j) \rightarrow$$

Podemos tomar el caso del sólido *aproximadamente rígido*, aplicar el invariante cinemático vectorial y continuar la expresión anterior de este modo

$$\rightarrow \sum_{\{ij\}} \bar{F}_{ij}^{Interna} \cdot dt(\bar{v}_i - \bar{v}_j) = \sum_{\{ij\}} \bar{F}_{ij}^{Interna} \cdot dt(\bar{\omega} \times (\bar{r}_i - \bar{r}_j)) = \bar{\omega} dt \cdot \left( \sum_{\{ij\}} (\bar{r}_i - \bar{r}_j) \times \bar{F}_{ij}^{Interna} \right)$$

Si consideramos que la fuerza entre las partículas  $i,j$  es paralela a la línea recta que las une, entonces la expresión anterior asociada al trabajo de las fuerzas internas se anula completamente. Pero esta hipótesis sobre la dirección de las fuerzas internas no es aplicable en general en caso de *comportamiento elástico* del sistema o si este presenta cierta *viscosidad o rozamiento interno* como se pudo ver en el trabajo sobre mecánica de fluidos [3]. Justamente estos rozamientos internos generan calor y un aumento en la Temperatura del sistema y por tanto el término que estamos visualizando puede asociarse a una *transferencia de energía térmica interna* entre las partículas del sistema. Además, si relajamos la condición de sólido rígido y permitimos que la distancia entre dos partículas sea variable el término aludido también puede asociarse al *cambio de energía potencial interna* debida a fuerzas conservativas propias del sistema. Por otro lado, en la interpretación mecánica de los fenómenos térmicos debemos distinguir dos partes en el trabajo realizado por las fuerza de nuestro sistema: Una componente del trabajo asociada al desplazamiento de fuerzas externas como la presión, campos eléctricos, magnéticos, tensiones mecánicas o incluso fuerza muscular. Otra componente del trabajo realizado por nuestro sistema asociada a choques térmicos entre partículas del exterior y del interior del sistema. Esta componente se pone de manifiesto en las experiencias sencillas con el calorímetro en las que hay transferencia de energía térmica en el contacto físico entre dos objetos a distinta temperatura. Con estas distinciones tenemos

$$W_{externo}^{Fuerzas} + W_{externo}^{Calor} + W_{sistema}^{conservativo} + W_{sistema}^{no\ conservativo} = \Delta E_{sistema}^{cinetica}$$

el trabajo debido a fuerzas conservativas internas al sistema se puede poner como una variación de energía potencial interna  $W_{sistema}^{conserv} = -\Delta E_{sistema}^{potencial}$



$$W_{\text{externo}}^{\text{Fuerzas}} + W_{\text{externo}}^{\text{Calor}} = \Delta E_{\text{sistema}}^{\text{cinética}} + \Delta E_{\text{sistema}}^{\text{potencial}} + W_{\text{sistema}}^{\text{no conservativo}} \quad (1)$$

de este modo, vemos que existe un balance entre flujos de energía externos y flujos de energía internos, lo cual es una interpretación compatible con el principio de conservación de la energía. Por otro lado, el término de trabajo de las fuerzas externas puede ser energía transferida a través de la superficie que separa el sistema del exterior o transferir energía de forma más directa como un campo magnético externo que actúa internamente sobre la magnetización de las moléculas del sistema.

*Flujos de energía internos al sistema: Equilibrio térmico, potenciales y procesos cuasiestáticos.*

El término de trabajo no-conservativo del sistema  $W_{\text{sistema}}^{\text{no conserv}}$  lo podemos asociar intuitivamente a desequilibrios internos del sistema (presión, temperatura, potencial eléctrico...). Si no existen las *ligaduras* correspondientes, los sistemas físicos tienden intrínsecamente a eliminar estos desequilibrios; así en el caso del calórico hay una tendencia espontánea a equilibrar las temperaturas y en el caso de los vasos comunicantes hay una tendencia espontánea a equilibrar las presiones. Sin embargo podemos utilizar ligaduras que eliminen estos flujos no conservativos como por ejemplo un aislante térmico en una parte de nuestro sistema que impida el intercambio de calor, lo cual supone el mantenimiento de desequilibrios de temperatura.

Si no existen ligaduras internas que afecten al establecimiento del equilibrio interno y cortamos los flujos externos de energía : calor y trabajo mecánico; entonces la experiencia indica que se llegará, después de un tiempo que puede ser mayor o menor, a un estado de equilibrio en que los desequilibrios internos al sistema desaparecen ; anulándose los flujos internos de energía. Este es el estado de *Equilibrio Termodinámico* y la existencia de estos estados, en las condiciones señaladas, se considera un principio fundamental de la Termodinámica. De esta forma las experiencias elementales con el calorímetro expuestas al principio se explican ahora mediante la tendencia del sistema al equilibrio de temperaturas, anulándose en el calorímetro los flujos internos de energía en forma de calor; es decir, el antiguo calórico.

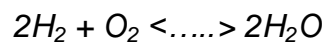
En el equilibrio termodinámico, magnitudes propias del sistema tales como Temperatura, Presión, Volumen, Masa, Potencial eléctrico,...tienen valores constantes en todo el sistema. La *experiencia* nos dice que existe una relación entre estas variables que se denomina *ecuación de estado del sistema*. Probablemente la ecuación de estado más conocida sea la de los gases ideales :  $PV=nRT$ .

En una situación real, en la que el sistema este intercambiando energía con el exterior, lo más probable es que también haya flujos internos de energía asociados a desigualdad de temperaturas, presiones, etc. Sin embargo es posible que los flujos internos de energía sean considerablemente más rápidos que los flujos de energía externos. Es decir, el sistema llega al equilibrio termodinámico en un margen de tiempo en el que los flujos de energía externos han intercambiado una energía que puede considerarse despreciable. Si este

es el caso, y utilizamos una escala de tiempos adecuada a los flujos de energía externos, entonces las variables del sistema parecen evolucionar de forma matemáticamente continua mediante estados de equilibrio termodinámico. Se dice en estos casos que el sistema sigue un proceso cuasiestático.

Entre los flujos internos de energía también aparecen la energía cinética y la energía potencial interna de las partículas del sistema. Normalmente se suelen distinguir aquí las energías cinética y potencial visibles o clásicas, de las energías cinética y potencial internas; tal como hicimos en el caso del péndulo balístico. De esta forma distinguimos en la energía cinética dos términos clásicos: la energía cinética del centro de masas del sistema y la energía cinética de giro respecto del centro de masas. Lo que quede después de restar estos términos será la *energía cinética interna*. De igual forma con la energía potencial, descontamos términos clásicos como la energía potencial gravitatoria del centro de masas. Lo que queda será la *energía potencial interna*, en la mayoría de los casos asociada a fuerzas intermoleculares de tipo electromagnético.

Las reacciones químicas están relacionadas directamente con la energía potencial interna del sistema. Uno de los usos más extendidos de los calorímetros es la medida del calor asociado a una reacción química. Si introducimos en nuestro calorímetro los gases Oxígeno e Hidrógeno en las proporciones adecuadas, después de cierto tiempo se habrá emitido cierta cantidad de calor y formado vapor de agua según la reacción



a nivel atómico el proceso supone deshacer el enlace de la molécula de Hidrógeno ( $H_2$ ) y el de la molécula de Oxígeno ( $O_2$ ) y después dos átomos de Hidrógeno y uno de Oxígeno se enlazan de nuevo. Los enlaces tienen que ver con la distribución de los electrones de valencia en las moléculas correspondientes, lo cual está relacionado, según el modelo atómico de Bohr, con la *energía potencial coulombiana* de estos electrones en el campo eléctrico de las moléculas. En un medio que favorezca el choque entre moléculas, como un fluido, (ver teoría de colisiones de Lewis), la reacción química tiende *espontáneamente* a realizarse si la energía potencial de los productos es menor que la de los reactantes. Si la energía potencial química de los productos es superior a la de los reactantes también es posible una reacción espontánea, pero a costa de una disminución de otro tipo de energía del sistema, normalmente de energía cinética interna (energía térmica). Podemos hablar por tanto de un *potencial químico del sistema*. Una diferencia de temperaturas funciona como un *potencial térmico* que genera un flujo de energía de las zonas de más temperatura a las de menos, una diferencia de presión funciona como un *potencial de presión* que genera un flujo de energía y materia de las zonas de mayor presión a las de menor presión. Una diferencia de potencial químico hace que la concentración de componentes químicos tienda a tomar la forma de unas determinadas moléculas y no otras.

Procesos tales como la disolución de sal en agua también responden a un mecanismo potencial, asociado en este caso a la concentración de sal disuelta.

El desequilibrio en la concentración de sal entre dos puntos del sistema físico representa un potencial que genera un flujo de materia que tiende a equilibrar la concentración de sal en toda la masa de agua disponible. La *ley de Fick* es aplicable en procesos de este tipo tendentes al equilibrio de composición en todos los puntos de un sistema físico. Estos procesos dependen también de una disminución en la energía potencial interna asociada a fuerzas intermoleculares o de *Van der Waals* que actúan sobre las partículas que se disuelven o *difunden* en el agua. También existen casos en que no se produce la disolución; por ejemplo el agua y el aceite cuya disolución es imposible debido a repulsión entre la molécula de agua y la de aceite. En este caso la disolución *espontánea* supondría un aumento de la energía potencial que debería proceder de alguna otra parte del sistema y si esto no es posible no hay disolución espontánea.

El equilibrio termodinámico en sistemas macroscópicos perceptibles a nuestros sentidos resulta tener un carácter estadístico por ser resultante del comportamiento de miríadas de partículas : átomos, moléculas, electrones, protones... Debido a esto los términos de flujo interno de energía

$W^{\text{no-conserv}}$  sistema no se anulan completamente en el equilibrio termodinámico sino que se mantienen ciertas fluctuaciones internas de presión, temperatura, densidad, etc observables solo a escala microscópica y en escalas de tiempo muy pequeñas. En el fenómeno del Movimiento Browniano (ver apéndice) el observador constata un ligero movimiento en partículas microscópicas flotando en el agua debido a pequeñas fluctuaciones de presión en el agua. Estas fluctuaciones tienden rápidamente a compensarse de modo que, para nuestra percepción y para nuestros aparatos de medida macroscópicos, las presiones, temperaturas y otros parámetros son constantes en un sistema en equilibrio termodinámico.

El concepto de *calor específico*, es decir, el calor que se necesita para elevar 1 grado la temperatura de la unidad de masa de un material determinado, está directamente relacionado con la naturaleza atómico-molecular de la materia. Los constituyentes químicos de la materia son agregaciones de átomos que forman moléculas. Estas moléculas pueden absorber energía de varias formas : pueden girar como un todo respecto de sus ejes de simetría de forma similar a un sólido rígido, puede haber oscilaciones en la unión de los átomos de modo que se acerquen y alejen, puede haber rotaciones parciales de una parte de los átomos independientemente de los otros... estos movimientos de la molécula se denominan *grados de libertad* y son formas en que las moléculas pueden absorber energía. Cuando un material absorbe energía en forma de calor no solo se producen movimientos oscilatorios de moléculas entre sí, es decir, movimientos oscilatorios del centro de masas de las moléculas, sino que también hay una transferencia de energía a estos movimientos internos incluidos en los grados de libertad del movimiento molecular. Esta energía forma parte evidentemente de la energía interna del material y justifica la diferencia en el calor específico de los distintos materiales.

*El calórico, concepto incompleto. Transformación de la Energía. Rozamiento.*

Desde el punto de vista mecánico, debemos ver la conservación del calórico como un aspecto de la conservación de la energía. Las experiencias elementales de intercambio de calórico entre dos cuerpos 1 y 2 se pueden explicar acudiendo al principio de conservación de la energía, asignando las modificaciones de energía interna  $U$  debido al intercambio de calórico así

$$\Delta U_1 + \Delta U_2 = 0 \text{ conservación de la energía}$$

$$\Delta U = mc\Delta T \text{ transferencia de energía en forma de calor}$$

Lo anterior sería válido entre estados de equilibrio térmico. Sin embargo con la introducción de la energía interna debemos ser mas rigurosos en la descripción de la física correspondiente a los procesos de intercambio de calórico que estamos manejando, ya que aparecen mas fenómenos de carácter energético. Si en nuestro calorímetro introducimos un trozo de metal en agua caliente, el metal aumentará su volumen por *dilatación térmica*, lo cual significa que el nivel del agua en el calorímetro aumentará. En mecánica esto supone un aumento de la energía potencial gravitatoria del agua y por tanto, además del intercambio de calor, se ha realizado una transferencia de energía en forma de trabajo mecánico desde el metal al agua. Es corriente que la dilatación térmica en metales sea mucho mas elevada que para el agua, por lo que el término relevante de cara a la modificación de energía potencial será la dilatación del metal; pero ahora veremos que la dilatación térmica del agua, por otras razones, tampoco puede ser despreciada. El intercambio de calor se produce inicialmente en la superficie de contacto entre el metal y el agua. Las porciones de fluido afectadas por la bajada de temperatura también están afectadas por contracción térmica (al disminuir la temperatura) y por tanto aumentan su densidad relativamente a otras zonas del líquido. Esto favorece la aparición de corrientes de convección en el agua que a posteriori favorecen la homogeneización de la temperatura en el agua. El agua es un mal conductor del calórico en el sentido de la teoría de Fourier, mucho peor que los metales y prácticamente las corrientes de convección son la única forma que tiene el agua para transferir calor entre puntos alejados. La aparición de corrientes significa una energía cinética mecánica en el agua. Podemos decir que ha habido una transformación de calórico en energía cinética en algún grado. Posteriormente estas corrientes acaban desapareciendo y transformándose en calórico por fricción contra las paredes del calorímetro y la superficie del metal (capa límite [1]); de modo que podemos suponer que esta fricción recupera el calórico que había inicialmente y podemos aplicar una ley de conservación al calórico entre estados de equilibrio térmico. Esta recuperación del calórico está justificada por la existencia del *equivalente mecánico del calor*, evidenciado experimentalmente por Joule. Vemos la importancia de los fenómenos de rozamiento en el establecimiento del equilibrio térmico y si somos justos debemos considerar de igual forma el caso de la transferencia de trabajo mecánico asociada al cambio de nivel del agua por dilatación del metal. Al subir el nivel de agua también existe un rozamiento del agua con las paredes del calorímetro. Este rozamiento hace que parte del trabajo mecánico se haya transformado también en calórico, lo que supone que el calórico en realidad no se conserva en el proceso, al final hay creación de calórico.

Según la explicación anterior, debemos incluir en la ecuación de conservación de la energía de nuestro sistema tanto el calórico como el trabajo mecánico asociado al *desplazamiento de fuerzas externas*. Si consideramos como nuestro sistema el trozo de metal, la dilatación supone que las partículas de la superficie del metal desplazan la fuerza asociada a la presión del agua. De igual forma si enfocamos nuestra atención en el sistema formado por el agua tendremos también una transferencia de energía en forma de calórico y otra en forma de trabajo. En estas condiciones, el principio de conservación de la energía debe plantearse incluyendo *el calor y el trabajo mecánico entre dos estados de equilibrio térmico*

$$\Delta U_{metal} = Q_{metal} + W_{metal}$$

$$\Delta U_{agua} = Q_{agua} + W_{agua}$$

$$\Delta U_1 + \Delta U_2 = 0$$

para recuperar de estas relaciones las correspondientes al caso de la conservación del calórico debe ser

$$W_{agua} + W_{metal} = 0$$

Note el lector que el trabajo mecánico se considera entre dos estados en equilibrio termodinámico. El trabajo en estas circunstancias se mide por cambios en alguna forma de energía potencial, típicamente gravitatoria. Pero desde un punto de vista más analítico el trabajo asociado al metal corresponde al desplazamiento del metal afectado por la presión externa del agua y el trabajo asociado al agua corresponde al desplazamiento del agua afectada por la presión externa del metal. La relación de trabajos anterior sería la esperable si el proceso evoluciona mediante estados de equilibrio; en concreto si el agua evoluciona "hidrostáticamente". En esta situación la presión sobre la superficie que separa el metal y el agua debe ser la misma a un lado y otro y por tanto generar fuerzas iguales y opuestas en los dos lados de la superficie. Igualmente podemos suponer en la evolución hidrostática que los desplazamientos  $dr$  del agua y de metal son iguales en cada punto de la superficie de separación. En este contexto la suma de trabajos anterior se anula debido a que el desplazamiento es factor común de una suma de fuerzas que se anulan por acción-reacción. Pero esta evolución hidrostática (cuasiestática), aunque no es imposible por principio, necesitaría de unas condiciones muy controladas que incluyen *ausencia de rozamientos* y de un tiempo muy grande para llevarse a cabo. En cambio, como se ha discutido antes, el trabajo absorbido por el agua en forma de aumento de energía potencial gravitatoria es menor que el trabajo que ha entregado el metal al dilatarse; y la diferencia entre estos trabajos se ha transformado en calórico. Por tanto debemos hablar de conservación de la energía en vez de conservación del calórico:

$$Q_{metal} + Q_{agua} + \Delta W = 0; \quad \Delta W = W_{metal} + W_{agua}$$

Podemos pensar que la conservación del calórico necesita procesos cuasiestáticos en los que el rozamiento queda eliminado. Pensará el lector que

eliminar el rozamiento en cualquier proceso físico es una idea bastante pueril. Desde luego si fuese posible en la *práctica* nuestro mundo sería muy distinto a lo que conocemos : la mayor parte de la potencia de un coche se gasta en vencer el rozamientos con el aire y el suelo. Al hablar de procesos cuasiestáticos sin rozamiento no estamos hablando de procesos reales, estamos hablando de *procesos teóricos*. En el contexto de las teorías matemáticas basadas en la mecánica el rozamiento suele ser un término algebraicamente aditivo. Eliminar el rozamiento en este contexto es muy sencillo, basta con anular los términos correspondientes. Sin embargo *esto no es suficiente*, ya que también necesitamos del *equilibrio termodinámico de nuestro proceso teórico*, con homogeneidad de presión y temperatura. No podemos eliminar el rozamiento a la ligera; los procesos teóricos que necesitamos son procesos límites que evolucionen con gradientes de temperatura, presión,..etc tan pequeños como queramos, y afectados por rozamientos tan pequeños como queramos; pero no nulos; de lo contrario, el proceso no podría llegar al equilibrio termodinámico ni siquiera en teoría. En el caso de la mecánica de fluidos el rozamiento se denomina viscosidad y está asociado a gradientes espaciales en la velocidad del fluido, por lo que un proceso teórico supondrá movimientos de fluidos con gradientes espaciales de velocidad tan pequeños como queramos. La existencia de procesos teóricos cuasiestáticos y sin rozamiento en cualquier sistema físico es una hipótesis característica de la Termodinámica.

## PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA Y CAPACIDAD CALORÍFICA

El primer principio de la termodinámica afirma que para cualquier sistema físico macroscópico y para cualquier observador, tenga este el movimiento que tenga, existe la energía interna del sistema. El calor y el trabajo modifican la energía interna  $U$  del sistema según la expresión

$$\Delta U = Q_{ext} - W_{ext}$$

donde  $Q$  es el calor que el sistema *consume* del exterior y  $W$  es el trabajo que el sistema *produce* desplazando las fuerzas exteriores. Si el sistema produce un trabajo positivo  $W$ , que puede ser utilizado en elevar un peso por ejemplo, esto solo puede ser a costa de una disminución de la energía interna; disminución que puede estar compensada, o no, por el calor  $Q$  absorbido del exterior.

El primer principio de la termodinámica afirma también que la energía interna es una función de los parámetros de estado del sistema, entre los que siempre se encuentra la temperatura  $T$ .

Volviendo a nuestro trozo de metal en el calorímetro, nos fijamos en las variables de estado de dicho trozo de metal. Podemos distinguir fácilmente la Temperatura, la Presión, la Masa y el Volumen. En base a la experiencia podemos decir que existe una ecuación constitutiva que relaciona estas variables de estado para el metal en las experiencias en nuestro calorímetro que podemos expresar por

$$f(T, p, m, V) = 0 \equiv p = p(T, m, V) \equiv V = V(T, p, m)$$

de la primera relación funcional podemos en principio despejar la presión y la temperatura y obtener las otras dos relaciones. Vemos de esta forma que el estado de nuestro sistema queda determinado solo con tres variables. En base a esto podemos escribir el primer principio de esta forma

$$\Delta U(T, m, V) = Q_{ext} - W_{ext} \Rightarrow Q_{ext} = \Delta U(T, m, V) + W_{ext}$$

dado que el trozo de metal desplaza un fluido al dilatarse el trabajo asociado a una *modificación* elemental de volumen  $dV$  del metal es  $p dV$ , siendo  $p$  la presión externa del agua sobre la superficie de metal. Si expresamos la variación de energía interna elemental por medio de las derivadas parciales correspondientes y dado que la masa del metal no cambia por la interacción calórica ni por la mecánica, utilizando las variables independientes  $T, V$  tenemos

$$\delta Q_{ext} = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V dT + \left( \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T + p \right) dV$$

A la vista de este resultado debemos modificar el concepto sencillo de capacidad calorífica que hemos introducido al principio en dos sentidos :

A-Existen al menos dos componentes de la capacidad calorífica ya que existen dos componentes del calor absorbido por el sistema:

1-Una capacidad calorífica asociada a una variación de temperatura del sistema

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

2-Una *capacidad calorífica latente* asociada a la modificación de volumen y que no conlleva un cambio en la temperatura del sistema

$$\left. \frac{\delta Q}{dV} \right|_T = C_{lv} = \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T + p$$

El *calor latente* se pone de manifiesto claramente en el fenómeno del cambio de estado. Si calentamos un trozo de hielo se funde, modificando el volumen del sistema, pero la temperatura del conjunto agua+hielo en un proceso suficientemente lento permanece constante. Si aumentamos el calor, aumenta la velocidad de la fusión, pero la temperatura no varia. De forma análoga si hervimos agua el volumen del sistema agua+vapor aumenta, pero la temperatura del líquido permanece constante. Si aplicamos mas calor aumenta la velocidad de evaporación, pero no la temperatura. Según el resultado obtenido, el calor latente actúa siempre en los procesos cuasiestáticos y no solamente en el caso de cambios de estado. El principio de conservación de la energía nos proporciona una medida del calor latente, pero físicamente este calor está relacionado con los grados de libertad *internos* de las moléculas

componentes del sistema, mientras que la Temperatura está relacionada con la energía cinética del centro de masas de las moléculas. La causa de la temperatura son los movimientos que producen el alejamiento o acercamiento y choque entre las moléculas que forman el sistema.

B-La capacidad calorífica/latente depende del proceso que siga el sistema. Si expresamos  $dV$  en función de  $T, p$  consideradas como variables independientes tenemos:

$$\delta Q_{ext} = \frac{\partial U}{\partial T}\bigg|_V dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V}\bigg|_T + p \right) dV = \frac{\partial U}{\partial T}\bigg|_V dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V}\bigg|_T + p \right) \left( \frac{\partial V}{\partial p}\bigg|_T dp + \frac{\partial V}{\partial T}\bigg|_p dT \right)$$

$$\delta Q_{ext} = \left[ \frac{\partial U}{\partial T}\bigg|_V + \left( \frac{\partial U}{\partial V}\bigg|_T + p \right) \frac{\partial V}{\partial T}\bigg|_p \right] dT + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V}\bigg|_T + p \right) \frac{\partial V}{\partial p}\bigg|_T \right] dp$$

Si imponemos un proceso a presión constante  $dp=0$ , la capacidad calorífica resultante  $\delta Q/dT$  será el calor a presión constante  $C_p$ . La expresión ofrece de esta forma una relación con el calor a volumen constante  $C_v = (\partial U/\partial T)_V$

$$C_p = C_v + \left( \frac{\partial U}{\partial V}\bigg|_T + p \right) \frac{\partial V}{\partial T}\bigg|_p$$

la diferencia es un término modulado por la *dilatación térmica a presión constante* y por el *calor latente a temperatura constante*. Recuerde el lector que, en el caso de la ecuación diferencial de transmisión de calor (Fourier) hemos supuesto este término de dilatación térmica despreciable.

*Coefficientes de dilatación, compresibilidad y piezotérmico y relación entre ellos*

Anteriormente hemos utilizado la siguiente expresión diferencial

$$dV = \frac{\partial V}{\partial p}\bigg|_T dp + \frac{\partial V}{\partial T}\bigg|_p dT; V = V(T, p)$$

El término

$$\alpha = \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T}\bigg|_p$$

se denomina *coeficiente de dilatación térmica cúbica* y representa la variación de volumen de nuestro sistema, en términos proporcionales a su volumen total, cuando la temperatura del sistema se eleva en 1 grado manteniendo constante la presión.

El término

$$\chi = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p}\bigg|_T$$



se denomina *coeficiente de compresibilidad isoterma* y representa la disminución de volumen de nuestro sistema, en términos proporcionales a su volumen total, cuando la presión del sistema se eleva en una unidad de presión manteniendo constante la temperatura.

El término

$$\beta = \frac{1}{p} \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V$$

se denomina *coeficiente piezotérmico a volumen constante* y representa el aumento de presión de nuestro sistema, en términos proporcionales a su presión en un instante dado, cuando la temperatura del sistema se eleva en 1 grado manteniendo constante el volumen. Note el lector que la presión debe ser homogénea en todo el sistema para que este coeficiente tenga sentido. En la expresión diferencial  $dV$  los valores  $dp$  y  $dT$  son variables independientes, y podemos elegirlos de modo que sea  $dV=0$ , dado que se trata de variaciones del estado del sistema a volumen constante las notamos como  $dp_v$  y  $dT_v$

$$dV = 0 = \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T dp_v + \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p dT_v \Rightarrow \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T \frac{dp_v}{dT_v} + \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p = 0 \Rightarrow$$

$$\left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V + \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p = 0$$

Note el lector que hemos realizado una *derivación implícita* a partir de la relación  $V(T,p) = \text{constante}$  que define una función implícita  $p(T)$ . Emplearemos esta técnica matemática varias veces en el desarrollo del texto y el lector puede encontrar una aclaración en el apéndice matemático.

De la expresión anterior se deduce la siguiente relación para los coeficientes térmicos

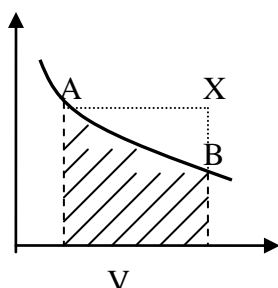
$$\alpha = p\chi\beta$$

Por otra parte, si en la expresión general de  $dV$  hacemos  $dT=0$ , en vez de  $dV=0$ , podemos notar las variaciones restantes por  $dV_T$  y  $dp_T$  y tenemos

$$dV_T = \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T dp_T \Rightarrow 1 = \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T \frac{dp_T}{dV_T} \Rightarrow$$

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

*Capacidad calorífica en procesos arbitrarios.*



El estado de nuestro sistema calorimétrico depende solo de dos variables independientes, es decir, en el rango de nuestra experiencia hay dos variables que pueden tomar cualquier valor dentro de este rango y la tercera variable depende de las otras dos. Podemos por

tanto representar el estado del sistema mediante los puntos de un plano en dos dimensiones. Estos puntos tienen dos componentes que determinan el estado del sistema.

El dibujo representa en un plano coordenado por dos ejes cartesianos asociados a la presión y el volumen todos los estados disponibles experimentalmente para nuestro trozo de metal en el calorímetro. Para un valor determinado del par  $(p,V)$  la temperatura queda determinada :  $T(p,V)$ ; bien sea experimentalmente o mediante algún modelo matemático empírico. La curva que pasa por A y B representa un *proceso*, es decir, una secuencia de estados por la que pasa nuestro trozo de metal. En el proceso el sistema habrá intercambiado con el exterior cierta cantidad de trabajo y de calor, y la energía interna se habrá modificado de acuerdo a esto. Partiendo de la curva de proceso anterior podemos calcular directamente el trabajo mecánico asociado al paso del estado A al estado B para nuestro trozo de metal en un proceso *cuasiestático y sin rozamientos* como

$$W = \int_A^B p dV$$

es decir, corresponde con el área de la curva del proceso con el eje de volúmenes. Dado que la energía interna es función de estado, su variación solo depende de los estados inicial y final y por tanto está determinada, lo que a su vez determina el calor intercambiado por nuestro trozo de metal en el proceso cuasiestático y sin rozamientos

$$Q = U(p_B, V_B) - U(p_A, V_A) + \int_A^B p dV = Q(p_B, V_B, p_A, V_A)$$

por tanto la representación de procesos en el plano de estados nos permite determinar directamente el trabajo correspondiente. Debido al primer principio termodinámico que establece la energía interna como función de estado, sabemos que el calor correspondiente a un proceso no puede ser cualquiera y está determinado por una función Q de los estados inicial A y final B. Sin embargo esta función solo es válida en el contexto de un proceso determinado. Si en vez del proceso A – B tomamos el proceso A-X-B, la variación de energía interna no cambia, pero el trabajo, medido por el área correspondiente, es diferente. Por tanto el calor también será diferente para el proceso A-X-B y no corresponde a la función  $Q(p_A, V_A, p_B, V_B)$  establecida para el primer proceso.

El proceso A-X-B tiene dos partes: una parte a volumen constante que no tiene trabajo asociado y otra a presión constante cuyo trabajo es igual al producto de la presión por la variación de volumen, de modo que la variación de energía interna en A-X-B es:

$$U(p_B, V_B) - U(p_A, V_A) = [U(p_B, V_B) - U(p_X, V_X)] + [U(p_X, V_X) - U(p_A, V_A)] =$$

$$\left[ \int_A^B C_v(T) dT \right] + \left[ \int_A^X C_p(T) dT - p_X (V_X - V_A) \right]$$

Definimos ahora la capacidad calorífica del proceso genérico A-B como

$$C = \left. \frac{\delta Q}{dT} \right|_{p(V)}$$

donde la expresión  $p(V)$  hace referencia a un proceso determinado mediante la línea  $p(V)$  en el plano de estados. También  $C$  será una función del proceso:  $C(V, p(V))$ , o de forma equivalente  $C(T)$  para el proceso. En función de esto tenemos

$$U(p_B, V_B) - U(p_A, V_A) = \int_A^B C(T) dT - \int_A^B p(V) dV$$

Si consideramos el proceso A-X-B en términos diferenciales, es decir, asociado a cambios de presión, volumen y temperatura tan pequeños como queramos, podemos igualar los dos resultados anteriores<sup>1</sup>

$$dU_{B-A} = C_v(T)dT_{B-X} + C_p(T)dT_{X-A} - p_X dV_{X-A} = C(T)dT_{B-A} - p_B dV_{B-A}$$

puesto que el volumen del sistema es igual en el punto B que en el X :  $dV_{B-A} = dV_{X-A}$  , en el límite  $p_X = p_B$  y tenemos:

$$\begin{aligned} C_v(T)dT_{B-X} + C_p(T)dT_{X-A} &= C(T)dT_{B-A} \\ dT_{B-X} + dT_{X-A} &= dT_{B-A} \\ \Rightarrow \frac{dT_{B-X}}{dT_{X-A}} &= \frac{C_p - C}{C_v - C} = \frac{dT_V}{dT_p} \end{aligned}$$

hemos remarcado en el resultado que el cociente contiene variaciones de temperatura a volumen constante y a presión constante. Estas variaciones de temperatura se pueden relacionar directamente con los coeficientes de dilatación térmica  $\alpha$  y piezotérmicos  $\beta$

$$\frac{C_p - C}{C_v - C} = \frac{dT_{B-X}}{dT_{X-A}} = \frac{dp_{B-X}}{\beta p} \frac{\alpha V}{dV_{X-A}} = - \frac{dp_{B-X}}{dV_{A-X}} \frac{p\chi\beta V}{\beta p} = - \frac{dp_V}{dV_p} \chi V$$

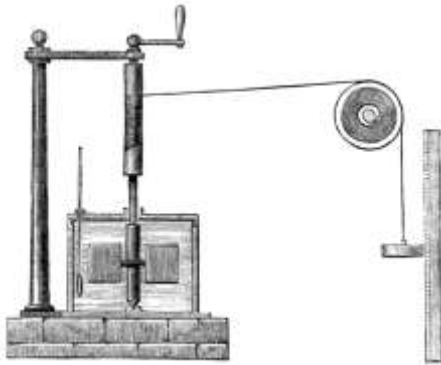
pero el último cociente diferencial representa la derivada, la pendiente de la tangente de la función  $p=p(V)$  que describe el proceso en el diagrama de estados en el punto correspondiente al proceso diferencial A-B que hemos considerado. Por tanto el resultado que tenemos es válido para un proceso  $p(V)$  cualquiera de esta forma

$$\boxed{n = \left. \frac{C_p - C}{C_v - C} \right|_{p(V)} = - \chi V \left. \frac{dp}{dV} \right|_{p(V)}}$$

<sup>1</sup> La notación  $dU_{A-B}$  corresponde a  $U_A - U_B$

Se denominan *procesos politrópicos* aquellos en los que el cociente de la izquierda  $n$  se puede considerar una constante. Los procesos *politrópicos adiabáticos*, sin intercambio de calor por parte del sistema, son un caso especial de lo anterior con  $C=0$  y  $n=C_p/C_v$ . Los procesos *isotermos* se caracterizan por absorber calor sin modificar la temperatura del sistema, por lo que  $C=\infty$  y  $n=1$ . Note el lector que un proceso isotérmo siempre es politrópico debido a que  $n$  es necesariamente constante, cualquier otro proceso puede tener en general un valor de  $n$  que dependa de los parámetros de estado del sistema. Para el caso de los gases ideales la ecuación de estado es  $pV=NkT$ , el coeficiente de compresibilidad isoterma es  $\chi=1/p$  y la ecuación diferencial anterior se resuelve como  $pV^n=constante$  para un proceso politrópico genérico.

*Experiencia de Joule : equivalente mecánico del calor.*



El dibujo adjunto muestra el montaje que utilizó Joule para investigar la transformación de energía mecánica: potencial y cinética, en calor. Esta transformación es debida enteramente al rozamiento y el diseño que muestra el dibujo, aunque parezca lo contrario, supone un alto grado de refinamiento para investigar esta transformación de energía. El funcionamiento del mecanismo es simple: el peso de la

derecha cae y hace mover las aspas en de un recipiente cerrado lleno de agua. Cuando el peso llega a la parte mas baja que le permite la cuerda, aun las aspas siguen girando (energía cinética) y la inercia de este giro hace que la cuerda vuelva a enrollarse y haga ascender el peso hasta una posición de altura máxima, desde donde se repite el proceso. Sin embargo en cada ciclo se pierde energía por rozamiento y finalmente el sistema acaba parándose con el peso en la posición mas baja posible. Si el experimento está bien diseñado, la parte mayoritaria del rozamiento se ha producido entre las palas y el agua y en la zona interna del recipiente, en contacto con el agua. Note el lector la "delicadeza" del rozamiento del agua contra el recipiente, de modo que a consecuencia de este rozamiento no se van a producir erosiones aparentes en las paredes interiores ni en las paletas. El rozamiento hace subir la temperatura del agua, aumento que registra el termómetro incorporado. Desde el punto de vista del agua, el proceso es físicamente equivalente a una absorción de calor de un foco externo. Analizando el agua en sus estados inicial y final no hay nada que nos informe de si el calentamiento se ha debido a un contacto con un cuerpo a temperatura superior o a un fenómeno de rozamiento. De esta forma las leyes físicas no deben depender de esta distinción en el origen del calor.

Para que podamos decir que, aunque la *energía mecánica* se pierda, la *energía total* se mantiene, debe existir una relación directa entre la energía mecánica perdida y el calor generado y Joule pensó en su momento que esta relación era simplemente una constante que denominó *equivalente mecánico del calor* y que establecía que eran necesarios 4.186 unidades de energía mecánica (posteriormente denominadas Julios en su honor) para que 1 gramo de agua elevase su temperatura en 1 grado centígrado (todo esto descontando el calor absorbido por las palas y el recipiente). Sin embargo esta constante no es

universal y depende de la temperatura ambiente a la que esté el agua; el experimento no ofrece la misma medida si el agua está a 4 ,a 20 o a 95 grados. Si expresamos la relación Julios/caloría en el Sistema internacional tenemos Julios/(gramo x (grado Celsius)) y vemos que el resultado obtenido es, en realidad, el calor específico del agua que varía según temperatura y presión. Sin embargo, cualquier cantidad de energía mecánica, eléctrica, química... puede ser transformada íntegramente y de forma indistinguible en una cantidad pre-determinada de calor utilizando un dispositivo como el de Joule con solo disponer de agua a una temperatura y presión inicial convenidas y en cantidad suficiente para que la temperatura no aumente mucho. Esto basta para establecer que el calor es una *transformación* de la energía mecánica y por tanto el calor es una forma de energía.

## TEOREMA DEL VIRIAL.

### Caso de una sola partícula

Sea una partícula de masa  $m$ , afectada por una fuerza  $F$ , localizada en la posición  $r(t)$ , con velocidad  $v(t)$ , energía cinética  $E_c$  y aceleración  $a(t)$  en nuestro sistema de coordenadas inercial. Definimos la cantidad  $A$  como el producto escalar del impulso mecánico por el vector posición  $r(t)$ . La derivada de  $A$  con el tiempo es

$$A = m\bar{v} \bullet \bar{r}; \quad \frac{dA}{dt} = m\bar{a} \bullet \bar{r} + m\bar{v} \bullet \bar{v} = \bar{F} \bullet \bar{r} + 2E_c$$

El promedio temporal de una función del tiempo se define por

$$\langle f(t) \rangle = \frac{1}{T} \int_0^T f(t) dt$$

Dado que los términos de la primera ecuación se pueden considerar funciones del tiempo podemos calcular el promedio temporal correspondiente como

$$\frac{1}{T} \int_0^T \frac{dA}{dt} dt = \frac{1}{T} \int_0^T \bar{F} \bullet \bar{r} dt + \frac{2}{T} \int_0^T E_c dt$$

Para el término de la izquierda tenemos

$$\frac{1}{T} \int_0^T \frac{dA}{dt} dt = \frac{1}{T} \int_0^T dA = \frac{A(T) - A(0)}{T}$$

Encontramos una aplicación interesante de este resultado en el caso de partículas como una molécula moviéndose en un fluido o un electrón en un átomo, molécula o en la capa de conducción de un metal. Si el sistema en el que está incluida esta partícula tiene un *volumen fijo acotado con límites independientes del tiempo en nuestra referencia de coordenadas* y dicho sistema está en *equilibrio termodinámico*, entonces podemos creer que el valor

de  $A(t) = m\mathbf{v} \cdot \mathbf{r}$  de la partícula estará también acotado por unos valores *mínimo* y *máximo absolutos*. Es decir, si el sistema permanece en equilibrio un tiempo  $T$  tan grande como queramos, entonces los valores de  $A(t)$  no superan unos límites fijos independientes del tiempo :  $A_{min} < A(t) < A_{max}$  y por tanto

$$\langle A(t) \rangle = \frac{1}{T} \int_0^T \frac{dA}{dt} dt = \frac{1}{T} \int_0^T dA = \frac{A(T) - A(0)}{T} < \frac{A_{max} - A_{min}}{T}$$

evidentemente si tomamos periodos de tiempo  $T$  suficientemente grandes, lo cual está justificado por la estabilidad del equilibrio termodinámico, el promedio anterior es tan pequeño como queramos : nulo; resultando

$$\langle \bar{\mathbf{F}} \cdot \bar{\mathbf{r}} \rangle + 2\langle E_c \rangle = 0$$

La cantidad  $\langle \mathbf{F} \cdot \mathbf{r} \rangle$  se denomina virial de la partícula. Si suponemos que nuestra partícula es un electrón y en el origen de nuestro sistema de coordenadas hay un protón, formando de esta forma un átomo de hidrógeno, el cual es un sistema que podemos limitar en un volumen de paredes fijas en nuestra referencia de coordenadas centrada en el protón (aunque no sea una referencia inercial), tenemos para nuestro electrón

$$\langle \bar{\mathbf{F}} \cdot \bar{\mathbf{r}} \rangle = \left\langle -k \frac{\bar{\mathbf{r}}}{r^3} \cdot \bar{\mathbf{r}} \right\rangle = \langle E_p \rangle \Rightarrow \langle E_c \rangle = -\frac{1}{2} \langle E_p \rangle$$

La energía cinética promedio del electrón es igual a la mitad de su energía potencial, en valor absoluto. Note el lector que ,debido al sistema de coordenadas no inercial elegido, centrado en el protón, debemos utilizar en la energía cinética la *masa reducida* del electrón. Podemos obtener el mismo resultado suponiendo un sistema de dos partículas formadas por el protón y el electrón. Con un desarrollo similar al hecho, llegamos a este resultado

$$\langle \bar{\mathbf{F}}^p \cdot \bar{\mathbf{r}}^p + \bar{\mathbf{F}}^e \cdot \bar{\mathbf{r}}^e \rangle + 2\langle E_c^p + E_c^e \rangle = 0$$

donde los superíndices hacen referencia al protón ( $p$ ) y al electrón ( $e$ ). Dado que las fuerzas correspondientes son iguales y de sentido contrario según la 3ª Ley de Newton tenemos, para una fuerza de tipo Coulombiano

$$\langle \bar{\mathbf{F}}^e \cdot (\bar{\mathbf{r}}^e - \bar{\mathbf{r}}^p) \rangle + 2\langle E_c^p + E_c^e \rangle = 0 \Rightarrow \langle E_c^p + E_c^e \rangle = -\frac{1}{2} \langle E_p \rangle$$

Note finalmente el lector que estos resultados son aplicables a referencias de coordenadas en las que el sistema se pueda acotar en un volumen fijo, que no se mueve ni cambia con el tiempo. Necesariamente el centro de masas del sistema está dentro de ese volumen y , si existen dichas paredes límite (reales o imaginarias) , debe haber también unas equivalentes en reposo respecto al centro de masas. Por tanto el contexto natural de aplicación del teorema del

virial es la referencia de coordenadas del centro de masas del sistema y las paredes que limitan el movimiento deben poderse definir respecto del centro de masas.

### Caso de varias partículas

Para el caso de un sistema con un número arbitrario de partículas tenemos

$$A = \sum_i m_i \bar{v}_i \cdot \bar{r}_i; \frac{dA}{dt} = \sum_i (\bar{F}_i \cdot \bar{r}_i + 2E_{c-i})$$

Las fuerzas  $F_i$  se pueden distinguir en fuerzas internas (int) procedentes de otras partículas del mismo sistema y fuerzas externas (ext):

$$\sum_i (\bar{F}_i^{\text{int}} + \bar{F}_i^{\text{ext}}) \cdot \bar{r}_i = \sum_i \bar{F}_i^{\text{int}} \cdot \bar{r}_i + \sum_i \bar{F}_i^{\text{ext}} \cdot \bar{r}_i$$

Las fuerzas interiores son de acción-reacción, de modo que dado un par cualquiera de partículas existen fuerzas iguales y de sentido contrario entre ellas, *aunque no necesariamente en la misma recta geométrica definida por el par de partículas*. Por tanto podemos sumar por pares de partículas esta componente interna

$$\sum_i \bar{F}_i^{\text{int}} \cdot \bar{r}_i = \sum_{\{ij\}} \bar{F}_i^{\text{int}} \cdot \bar{r}_i + \bar{F}_j^{\text{int}} \cdot \bar{r}_j = \sum_{\{ij\}} \bar{F}_i^{\text{int}} \cdot (\bar{r}_i - \bar{r}_j)$$

Finalmente, aplicando la fórmula del valor medio y en las mismas condiciones de limitación de movimientos y equilibrio térmico llegamos a

$$\left\langle \sum_i E_{c-i} \right\rangle = -\frac{1}{2} \left[ \left\langle \sum_i \bar{F}_i^{\text{int}} \cdot \bar{r}_i \right\rangle + \left\langle \sum_{\{ij\}} \bar{F}_i^{\text{int}} \cdot (\bar{r}_i - \bar{r}_j) \right\rangle \right]$$

### Las fuerzas intermoleculares

Las fuerzas entre moléculas en un gas son de naturaleza electromagnética y dependen de la distancia entre moléculas y de la distribución de carga en cada molécula.

1-Para distancias grandes en relación al tamaño propio de las moléculas las fuerzas intermoleculares son de tipo *dipolar*. El movimiento propio de los electrones hace que las moléculas de carga neutra presenten un momento dipolar aleatorio. Por otra parte una molécula puede presentar un momento dipolar intrínseco debido a la distribución propia de sus átomos, como es el caso de la molécula de agua. El resultado neto de estos dipolos eléctricos son unas fuerzas atractivas entre moléculas a grandes distancias que se conocen en general como *fuerzas de Van der Waals*.

2-Para distancias comparables al tamaño propio de las moléculas las fuerzas intermoleculares dependen principalmente de la repulsión entre las capas electrónicas de las moléculas.

Una representación sencilla de este tipo de interacción entre moléculas es el potencial de *Lennard-Jones*

$$V = \varepsilon \left[ \left( \frac{r_m}{r} \right)^{12} - \left( \frac{r_m}{r} \right)^6 \right]$$

este potencial es la combinación de uno repulsivo (potencia 12, positivo) y uno atractivo (potencia 6, negativo). La distancia  $r_m$  es un parámetro indicativo del orden de magnitud de distancias en que el efecto atractivo y el repulsivo se compensan. Si tomamos un potencial del tipo  $V = kr^n$ , donde la fuerza entre moléculas será  $F = nk r^{n-1}$  (gradiente de V) y  $r$  es la distancia entre moléculas, es decir el módulo del vector  $\vec{r}_i - \vec{r}_j$ ; podemos continuar la expresión del virial de esta forma

$$\sum_{\langle ij \rangle} \overline{F_i^{\text{int}}} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j) = \sum_{\langle ij \rangle} \overline{\nabla_j} \left( k |\vec{r}_i - \vec{r}_j|^n \right) \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j) = \sum_{\langle ij \rangle} nk |\vec{r}_i - \vec{r}_j|^{n-1} \frac{(\vec{r}_i - \vec{r}_j)}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j) = \sum_{\langle ij \rangle} nk |\vec{r}_i - \vec{r}_j|^n$$

para el caso del potencial de Lennard-Jones debemos considerar el potencial atractivo y el repulsivo, ambos similares al caso, de modo que el resultado neto para el virial será de esta forma

$$\left\langle \sum_i E_{c-i} \right\rangle = -\frac{1}{2} \left[ \left\langle \sum_i \overline{F_i^{\text{ext}}} \cdot \vec{r}_i \right\rangle + \left\langle \sum_{\langle ij \rangle} \overline{F_i^{\text{int}}} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j) \right\rangle \right] = -\frac{1}{2} \left[ \left\langle \sum_i \overline{F_i^{\text{ext}}} \cdot \vec{r}_i \right\rangle - 6\varepsilon \left\langle \sum_{\langle ij \rangle} 2 \left( \frac{r_m}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{r_m}{r_{ij}} \right)^6 \right\rangle \right]$$

Si la *distancia promedio* entre moléculas es mucho mayor que  $r_m$  el término dominante es el de atracción molecular. Si la distancia promedio es del orden o inferior a  $r_m$  el término dominante es el repulsivo. Note el lector que el término calculado para las fuerzas intermoleculares no es exactamente un sumatorio de la energía potencial entre moléculas, es decir, no es exactamente la energía potencial total interna sino *una función relacionada indirectamente con la energía potencial total interna*. Podemos representar estos resultados de forma mas clara así

$$\left\langle \sum_i E_{c-i} \right\rangle = -\frac{1}{2} \left[ \left\langle \sum_i \overline{F_i^{\text{ext}}} \cdot \vec{r}_i \right\rangle + \left\langle \sum_{\langle ij \rangle} \overline{F_i^{\text{int}}} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j) \right\rangle \right] = -\frac{1}{2} \left[ \left\langle \sum_i \overline{F_i^{\text{ext}}} \cdot \vec{r}_i \right\rangle - 6 \left\langle \sum_{\langle ij \rangle} 2E_{\text{pot}\langle ij \rangle}^{\text{rep}} - E_{\text{pot}\langle ij \rangle}^{\text{atr}} \right\rangle \right]$$

donde los superíndices *rep* y *atr* hacen referencia a las componentes repulsiva y atractiva de la energía potencial.

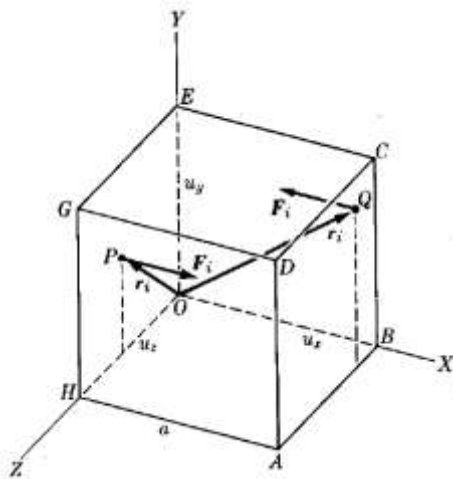
El desarrollo hecho supone también que los cambios físicos (presión, temperatura,...) que experimenta el gas no provocan una modificación interna de las moléculas. Es decir, las fuerzas y choques intermoleculares no suponen un cambio químico o en los niveles de energía de los electrones (energía potencial interna) de las moléculas.



Por otro lado también hay que hacer distinciones en cuanto a la energía cinética que aparece en el teorema del virial. En el caso de un gas con moléculas complejas, los términos de energía cinética no solamente representan el movimiento de moléculas completas (de sus centros de masa), sino también el de los grados de libertad internos de los distintos átomos en la molécula. El caso más sencillo es el de un gas monoatómico que veremos a continuación.

### ECUACION DE ESTADO Y ECUACION ENERGÉTICA DE UN GAS

El modelo mecánico más sencillo para un gas es un conjunto de partículas iguales que interactúan entre sí y con los límites del recipiente contenedor de dicho gas. En lo que sigue buscaremos la relación entre el comportamiento de estas partículas y propiedades medibles microscópicamente como la presión y la temperatura. Tomemos como recipiente un cubo de lado "a" de modo que los ejes XYZ de nuestra referencia de coordenadas coincidan con aristas del cubo tal como aparece en el dibujo. Estamos interesados en evaluar el término virial asociado a las fuerzas externas de la relación que hemos encontrado antes



Estamos interesados en evaluar el término virial asociado a las fuerzas externas de la relación que hemos encontrado antes

$$\left\langle \sum_i E_{c-i} \right\rangle = -\frac{1}{2} \left[ \left\langle \sum_i \overline{F_i^{ext}} \cdot \overline{r_i} \right\rangle - 6 \left\langle \sum_{\{ij\}} 2E_{pot\{ij\}}^{rep} - E_{pot\{ij\}}^{atr} \right\rangle \right]$$

la fuerza externa se manifiesta en el choque de las partículas contra las paredes del cubo contenedor, paredes que suponemos de masa lo bastante elevada como para considerar que prácticamente no cambian de posición por los choques de las partículas. En nuestra experiencia habitual, el choque de un pequeño objeto elástico con una pared lleva asociada una fuerza (normal) perpendicular a la pared. A nivel microscópico la pared no puede considerarse como una superficie plana sino "grumosa" debido a la estructura atómica. Sin embargo podemos aceptar que en un número elevado de choques sobre una pared, la fuerza promedio que ha ejercido la pared es perpendicular al plano aparente de la pared según el punto de vista macroscópico. Por otra parte suponemos que en el choque no se modifica la estructura electrónica o de enlaces del átomo o molécula que representa la partícula. Con esta aproximación el virial asociado a fuerzas externas se anula para choques en el plano OHGE, ya que la fuerza y el vector posición de las partículas son perpendiculares. Para el choque de una partícula en la pared opuesta BADC el virial vale

$$\overline{F_i^{ext}} \cdot \overline{r_i} = (-F_i^{ext}, 0, 0) \cdot (a, y, z) = -F_i^{ext} a$$

Haciendo la suma del virial para las dos superficies estudiadas tenemos

$$\left\langle \sum_i \overline{F_i^{ext}} \cdot \vec{r}_i \right\rangle = - \left\langle \sum_i F_i^{ext} \right\rangle a; \quad p = \frac{\left\langle \sum_i F_i^{ext} \right\rangle}{a^2}$$

$$\left\langle \sum_i \overline{F_i^{ext}} \cdot \vec{r}_i \right\rangle = -pa^3 = -pV$$

donde hemos definido la presión ( $p$ ) que ejerce el gas sobre las paredes como la fuerza promedio en el choque de las partículas sobre la pared dividido por el área de la pared. De forma análoga los otros dos pares de planos que quedan contribuyen con la misma cantidad al virial y por tanto tenemos

$$pV = \frac{2}{3} \left\langle \sum_i E_{c-i} \right\rangle + \left\langle \sum_{\{ij\}} 2E_{pot\{ij\}}^{rep} - E_{pot\{ij\}}^{atr} \right\rangle$$

Buscando la similitud formal con la ecuación de los gases ideales, definimos la temperatura del gas relacionándola con la energía cinética promedio de las  $N$  partículas del gas en nuestro recipiente

$$\frac{\left\langle \sum_i E_{c-i} \right\rangle}{N} = \frac{1}{2} m \frac{\left\langle \sum_i v_i^2 \right\rangle}{N} = \frac{1}{2} m v_{rms}^2 = \frac{3}{2} kT \Rightarrow$$

$$\left\langle \sum_i E_{c-i} \right\rangle = \frac{3}{2} NkT$$

donde suponemos todas las partículas del gas de igual masa y hemos introducido un parámetro muy utilizado en estadística: la media cuadrática, en este caso de la velocidad de las partículas. El parámetro  $k$  es una constante que relaciona la Temperatura directamente con la energía cinética promedio de una partícula. El factor  $3/2$  que hemos utilizado está relacionado con el *principio de equipartición de la energía* de mecánica estadística. El significado necesario de este factor en nuestro caso es que estamos suponiendo *partículas simples que no tienen grados internos de movimiento relevantes*, es decir, su único movimiento relevante corresponde al desplazamiento de un punto en un espacio de tres dimensiones. Lo mas parecido en la práctica a esto serían los gases con moléculas monoatómicas como los gases nobles. El teorema de equipartición asigna a cada una de las componentes de la velocidad de una partícula una energía promedio igual y de valor  $1/2kT$ , lo que sumado a las tres componentes da una valor  $3/2kT$ . Con estas consideraciones y para el caso de tres grados de libertad por molécula nuestra ecuación de estado tiene este aspecto

$$pV = NkT + \left\langle \sum_{\{ij\}} 2E_{pot\{ij\}}^{rep} - E_{pot\{ij\}}^{atr} \right\rangle$$

Considere el lector ahora que efectuamos un aumento en el volumen de nuestro sistema manteniendo constante la temperatura y el número de partículas. La superficie de las paredes aumenta, pero el número promedio de impactos y su fuerza son los mismos, de modo que podemos predecir también

una bajada de la presión en este proceso. La experiencia nos muestra que el gas tiende rápidamente a ocupar todo el volumen disponible. Esto significa un aumento de la distancia promedio entre dos partículas y por tanto la energía potencial promedio entre partículas será *menor en módulo* a medida que aumentamos el volumen. El peso del término asociado a la energía potencial en el teorema del virial se va haciendo menor en la fórmula anterior si aumentamos el volumen en las condiciones señaladas. Si imaginamos nuestro gas de *partículas simples*, en un contexto de densidades y presiones suficientemente bajas, la ecuación de estado se aproximará mucho a esta

$$pV = NkT$$

Deducimos de esto que dos gases distintos que se puedan considerar ideales y en las mismas condiciones de presión, volumen y temperatura deben tener también el mismo número de partículas (*Hipótesis de Avogadro*). La expresión anterior coincide con la de los gases ideales con la adecuada elección de  $k$

$$pV = NkT = nRT = \frac{N}{N_A} RT \Rightarrow k = \frac{R}{N_A}$$

es decir, el valor de  $k$  es igual a la constante de los gases ideales  $R$  dividida por el *Número de Avogadro*.

En todo caso, la experiencia nos dice que nuestro gas es un sistema con dos variables de estado independientes que podemos elegir como Temperatura y Volumen ( $T, V$ ). Por tanto el término asociado a la energía potencial debe ser una función  $f(T, V)$ . Pero a medida que el volumen aumenta, manteniendo constante la temperatura y el número de partículas, resulta que la función  $f(T, V)$  debe disminuir su peso como hemos visto antes. De cara al análisis que realizaremos es más conveniente expresar esta función como  $f(T, 1/V)$

$$pV = NkT + f\left(T, \frac{1}{V}\right)$$

en el entorno de volúmenes muy grandes es válida la ley de los gases ideales y  $f(T, 1/V)$  se anula. Podemos hacer un desarrollo en serie de la función  $f$  respecto del valor  $V_\infty$  y para una temperatura fija  $T$ , de modo que tenemos

$$pV = NkT + f\left(T, \frac{1}{V_\infty}\right) + \left. \frac{\partial f}{\partial \left(\frac{1}{V}\right)} \right|_{V_\infty} \left( \frac{1}{V} - \frac{1}{V_\infty} \right) + \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 f}{\partial \left(\frac{1}{V}\right)^2} \right|_{V_\infty} \left( \frac{1}{V} - \frac{1}{V_\infty} \right)^2 + \dots$$

en el límite en que  $V_\infty$  es tan grande como queramos, para recuperar la ley del gas ideal debe ser  $f(T, 1/V_\infty) = 0$  y llegamos a la denominada *ecuación de estado del virial*

$$pV = NkT + \frac{A_1(T)}{V} + \frac{A_2(T)}{V^2} + \dots$$

como una ampliación de la ley del gas ideal. Los términos  $A_i$  dependen de las fuerzas internas entre partículas, pero debemos decir que dependen *indirectamente* de la energía potencial total interna del sistema. Sin embargo podemos decir que el signo algebraico de los coeficientes  $A_i$ , en unas condiciones de presión y temperatura, puede ser positivo o negativo, dependiendo de si predominan las interacciones repulsivas o atractivas entre las moléculas del gas. Aunque no se indica, la relación de estos coeficientes con la energía potencial interna supone que los coeficientes deben depender también del número de partículas  $N$ , como veremos mas adelante.

La ecuación de estado del virial introduce términos compensatorios a un comportamiento próximo al gas ideal. En el otro extremo de esta aproximación, y muy alejado del gas ideal, tenemos un gas a alta densidad, baja temperatura y baja presión. En este estado las fuerzas intermoleculares atractivas son un término comparable a la energía cinética de las moléculas y por tanto estas fuerzas son capaces de mantener la cohesión del sistema de partículas sin necesidad de una pared. Este es el dominio del cambio de fase de gas a líquido.

#### *Ecuación Energética de un Gas. Variables extensivas e intensivas.*

Según lo expuesto hasta el momento, la energía cinética interna de un gas ideal esta relacionada con la temperatura. La energía interna total del gas será la suma de las energías cinética y potencial:

$$U(T) = \left\langle \sum_i E_{c-i} \right\rangle + \left\langle \sum_{\{ij\}} E_{pot\{ij\}}^{rep} - E_{pot\{ij\}}^{atr} \right\rangle = \frac{3}{2} NkT + E_{pot}^{interna}$$

aún considerando solo un gas con tres grados de libertad, en un caso mas realista podemos introducir también la aproximación de la energía potencial interna como

$$U(T, V) = \frac{3}{2} NkT + \frac{B_1(T)}{V} + \frac{B_2(T)}{V^2} ..$$

los coeficientes  $B_i(T)$  dependen *directamente* de la energía potencial interna total y pueden ser, en unas condiciones de presión y temperatura determinadas, negativos si predominan las fuerzas atractivas entre moléculas o positivos si predominan los choques o repulsiones entre moléculas. Estos coeficientes son *distintos* de los  $A_i$  que aparecen en la ecuación de estado del virial para gases, ya que los  $A_i$  dependen *indirectamente* de la energía potencial interna total del gas. Para una temperatura, y un número de partículas dado cada una de ellas con tres grados de libertad; si aumentamos el volumen y disminuye por tanto la presión llegamos a la condición límite de gas ideal

$$U_{gasideal} = \frac{3}{2} NkT$$

Una distinción importante entre las variables físicas de un sistema en equilibrio termodinámico es el carácter intensivo/extensivo de las mismas. La presión, la temperatura o la densidad son variables intensivas por que tienen el mismo

valor en cualquier parte de un sistema en equilibrio termodinámico: la temperatura de 1 centímetro cúbico del sistema es la misma que la de todo el sistema. El volumen, la energía interna y el número de partículas son variables extensivas por que su valor depende de la cantidad de materia considerada : la cantidad de partículas en 1 centímetro cúbico no es la cantidad de partículas de todo el sistema. La energía interna es una variable extensiva y por tanto, para un sistema en *equilibrio termodinámico*, la energía interna será una función aditiva de las variables extensivas (Volumen, número de partículas,...). Esto significa que si unimos dos sistemas homogéneos y en equilibrio termodinámico, con los mismos parámetros intensivos (presión, temperatura...) tendremos otro sistema con el doble de volumen, el doble de número de partículas y el doble de energía interna. Si hacemos esto para el caso de nuestro gas, para conseguir el doble de energía interna debe ser

$$2U(T, V) = \frac{3}{2}(2N)kT + \frac{4B_1(T)}{2V} + \frac{8B_2(T)}{4V^2} + \dots$$

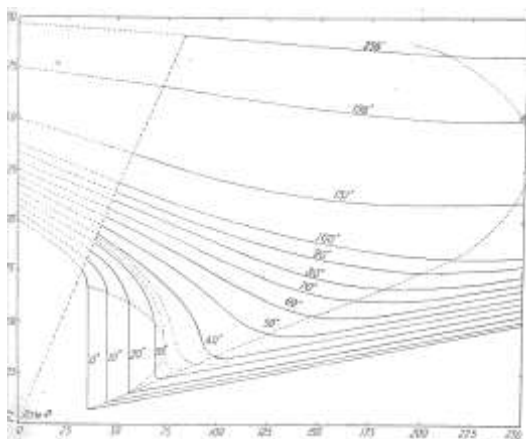
y por tanto los términos  $B_i$  varían con el número de partículas  $N$  según potencias sucesivas :  $N^2, N^3$  ...es decir los coeficientes  $B_i$ . son en realidad funciones de la forma  $B_i(T, N) = N^{i+1} b_i(T), \dots$ . Es evidente que el producto  $pV$  entre presión (intensiva) y volumen (extensiva) es también una variable extensiva en un sistema termodinámico en equilibrio. Por tanto si doblamos el volumen de nuestro sistema,  $pV$  se duplica y la ecuación de estado del virial debe cumplir

$$p(2V) = N(2k)T + \frac{2^2 A_1(T)}{2V} + \frac{2^3 A_2(T)}{(2V)^2} + \dots$$

con lo que los coeficientes del virial también dependen de  $N$  en la forma  $A_i(T, N) = N^{i+1} a_i(T)$ .

*Ecuaciones del virial en función de la presión y la temperatura*

Hemos introducido la ecuación del virial como una aproximación en serie respecto al comportamiento de gas ideal. Inicialmente tomamos un sistema con un volumen muy grande ( $V_\infty$ ) que se comportaba prácticamente como un gas ideal. Podemos aplicar la misma aproximación pero respecto a un entorno de



bajas presiones en que también sea válido el comportamiento de gas ideal. En este caso obtenemos las siguientes aproximaciones

$$pV = NkT + C_1(T)p + C_2(T)p^2 + \dots$$

$$U(T, V) = \frac{3}{2} NkT + D_1(T)p + D_2(T)p^2 \dots$$

la condición de variable extensiva hace que los coeficientes  $C_i$  y  $D_i$  dependan en este caso linealmente del número de partículas  $N$ . Imagine el lector que llevamos un gas por un proceso a

temperatura constante (isotermo) hasta presiones extremadamente bajas. Podemos representar el proceso en una gráfica con la magnitud  $pV$  en el eje de ordenadas y  $p$  en el eje de abscisas. Si hacemos la parcial con la presión de la ecuación de estado del virial y tomamos el límite de presiones muy bajas tenemos

$$\lim_{p \rightarrow 0} \left. \frac{\partial(pV)}{\partial p} \right|_T = C_1(T)$$

y por tanto el coeficiente  $C_1$  del virial se puede obtener a partir de la pendiente a bajas presiones de las isotermas representadas en las coordenadas  $pV$ - $p$ ; lo que se conoce como diagrama de Amagat. La imagen anterior representa el diagrama de Amagat para el dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ )

Por otro lado, la experiencia enseña que existe una temperatura propia de cada gas para la que el coeficiente  $C_1$  se anula. El signo de  $C_1$  es distinto por encima que por debajo de esta temperatura que se denomina temperatura de Boyle. Físicamente esta situación se caracteriza por que la ecuación de estado del gas se comporta de forma muy próxima a la ecuación de estado del gas ideal. Sin embargo no hay razones para suponer el mismo comportamiento en el caso de la ecuación energética del gas. Los restantes coeficientes  $C_2, C_3, \dots$  resultan ser relevantes, según la experiencia, solamente a temperaturas muy superiores o inferiores a la de Boyle. En el diagrama de Amagat la isoterma de Boyle se representa mediante una línea marcadamente horizontal en un rango de presiones notablemente grande. En el caso del  $\text{CO}_2$  la temperatura de Boyle es de 714.8 K y la isoterma correspondiente en el diagrama de Amagat es horizontal hasta aproximadamente 40 atmósferas de presión. En el diagrama de Amagat de la imagen anterior no aparece la isoterma correspondiente a la temperatura de Boyle de 714.8 K, pero vemos que las isotermas tienden a ser más horizontales a medida que la temperatura aumenta. El arco punteado grande va uniendo puntos de las isotermas en que la derivada parcial  $(\partial pV/\partial p)_T = 0$ . En estos puntos el coeficiente  $C_1$  del virial no se anula salvo para la temperatura de Boyle.

### *La ecuación de estado de gases de Van der Waals*

Partiendo de la ecuación del virial desarrollada en potencias del volumen, podemos hacer una aproximación lineal para el término  $A_1(T)$

$$A_1(T) = N^2(kbT - a)$$

donde  $k$  es la constante de Boltzman,  $N$  el número de moléculas y  $b, a$  son valores positivos. Las unidades de  $A_1$  son (Julios x volumen) y podemos suponer que  $A_1$  está en relación proporcional a la energía potencial interna del sistema. Supuesto esto, la interpretación propuesta de la expresión anterior es esta: para temperaturas muy bajas las moléculas del gas apenas se mueven y la energía potencial se reduce a un valor proporcional a  $-N^2a/V$  debido a las fuerzas de Van der Waals. Para un volumen fijo de gas, si la temperatura aumenta, entonces la energía cinética promedio también aumenta y con ella *aumentan también el número medio de choques entre moléculas en un periodo*

fijo de tiempo; esto hace que, para un volumen fijo de gas, la energía potencial interna aumente y sea “menos negativa”. La ecuación del virial queda entonces así

$$pV = NkT + \frac{N^2(kbT - a)}{V} + \dots \rightarrow \left( p + \frac{N^2a}{V^2} \right) V = NkT \left( 1 + \frac{Nb}{V} \right)$$

si consideramos una situación en que el volumen del gas sea relativamente grande de modo que  $Nb \ll V$ , la ecuación anterior resulta ser una aproximación de la ecuación de Van der Waals

$$\left( p + \frac{N^2a}{V^2} \right) V = NkT \frac{V}{V - Nb} \Rightarrow \left( p + \frac{N^2a}{V^2} \right) (V - Nb) = NkT$$

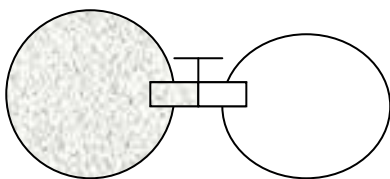
La ecuación obtenida es muy similar a la de los gases ideales salvo unos términos correctivos que afectan a la presión y al volumen. Resulta que estos términos admiten una interpretación física clara.

Note el lector en este punto que para que podamos hablar de Temperatura la distancia entre moléculas no debe ser fija, sino que debe ser variable y admitir un valor promedio; de lo contrario estamos hablando de un sólido rígido con cada molécula inmóvil respecto al resto. Una situación similar al sólido rígido es la que suponemos en el caso de una temperatura nula: las moléculas están en contacto unas con otras y no hay margen para la modificación de distancias entre moléculas. Sin embargo aunque la temperatura sea nula el sistema todavía ocupa un volumen geométrico. Según Van der Waals el coeficiente  $b$  tiene en cuenta esta situación, de modo que el volumen que aparece en la ecuación de estado no debe ser el *volumen geométrico*, sino el *volumen “térmico”* en el que las moléculas pueden efectivamente variar sus distancias relativas. De este modo “ $b$ ” es una medida del volumen promedio excluido por una molécula y  $V - Nb$  es el volumen neto disponible en el que las moléculas pueden efectivamente variar sus distancias relativas.

Por otra parte, la existencia de las fuerzas intermoleculares hace que un gas presente medidas de presión menores que las que corresponderían para una temperatura dada en un gas ideal. Las moléculas cerca de las paredes del recipiente, a punto de chocar con las moléculas de la pared, se ven atraídas por las moléculas del interior de modo que el impacto de las primeras con la pared ejerce una fuerza menor. El factor “ $a$ ” tiene en cuenta esto y compensa este defecto de presión.

## EXPERIENCIAS RELEVANTES CON GASES REALES

### *Expansión libre adiabática de un gas*



La imagen representa dos bombonas unidas por un tubo con una válvula. La bombona de la izquierda contiene gas y en la de la derecha se ha hecho el vacío, de modo que podemos suponer que la presión allí es nula. Cuando se abre la válvula la diferencia de presiones hace que el gas pase a la bombona vacía y en poco tiempo se llega a una nueva situación de

equilibrio. En el transitorio se crearán corrientes, remolinos, variaciones de presión y de temperatura. En concreto habrá fricción interna en el gas y también entre las corrientes de gas y las paredes del recipiente. Esto generará internamente calor. Como estamos interesados en el comportamiento del gas, necesitamos que el recipiente absorba una cantidad de calor despreciable en este proceso, es decir, necesitamos que el recipiente tenga una capacidad calorífica mucho menor que el gas y sea lo más reflectante posible al calor, de modo que el proceso completo sea adiabático y no haya transferencia de calor entre el gas (el conjunto de las partículas de gas) y lo que no es gas; el exterior :  $Q=0$ . Por otra parte, suponemos el recipiente unido rígidamente a la tierra. De este modo podemos ver que el proceso seguido por el gas no provoca el desplazamiento de ningún objeto externo de modo que el gas no ha realizado un trabajo externo  $W=0$ . Por tanto, si partimos de un estado inicial en equilibrio  $(p_1, v_1)$  se llega a un estado final en equilibrio  $(p_2, v_2)$  y el primer principio prescribe

$$U(p_2, v_2) - U(p_1, v_1) = Q - W = 0$$

Entre los estados de equilibrio tenemos un proceso transitorio que no es representable en un sistema de ejes presión-volumen debido a los gradientes de presión en el gas. Sin embargo el concepto de trabajo producido por un sistema está relacionado con el desplazamiento de cuerpos externos y todavía es aplicable. Aunque el proceso no sea cuasiestático y por tanto no podemos asociar el trabajo generado por el sistema al área correspondiente de la gráfica del proceso, el trabajo realizado por el sistema es un concepto que debemos utilizar para cumplimentar el primer principio termodinámico y análogamente para el caso de calor. Si consideramos la aproximación de gas ideal, cuya energía interna es función exclusiva de la temperatura, deducimos que la temperatura del gas es la misma en los estados de equilibrio inicial y final. Pero esto, que es aproximadamente cierto para gases a bajas presiones, no es lo que la experiencia muestra. En cambio, en las condiciones experimentales de presión y temperatura habituales, se observa para muchos gases una disminución de la temperatura en el proceso de expansión libre; disminución mayor o menor dependiendo del gas y los estados inicial y final. Vimos anteriormente la ecuación energética de una gas con tres grados de libertad es. Tomando incrementos en nuestro caso tenemos

$$U(T_2, V_2) - U(T_1, V_1) = 0 = \frac{3}{2} Nk(T_2 - T_1) + \left[ \frac{B_1(T_2)}{V_2} - \frac{B_1(T_1)}{V_1} \right] + \dots$$

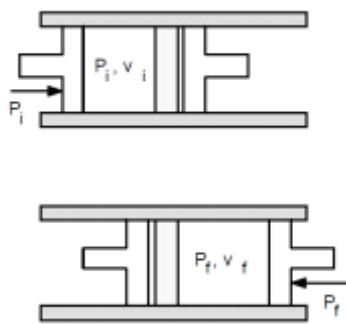
Note el lector que en nuestro proceso el número de partículas  $N$  es constante y el volumen aumenta, con lo que la distancia media entre partículas disminuye. Si consideramos que la contribución relevante a la energía potencial interna son las fuerzas atractivas entre moléculas distintas, entonces un aumento de la distancia media supone que la energía potencial interna del gas aumenta, pero manteniendo un *valor numérico negativo*. El cambio en la energía potencial interna afecta indirectamente al término corrector  $B_1(T)/V$  de la ecuación energética, de modo que este término, siendo negativo como la energía potencial en el margen de nuestra aproximación, “resta menos” en el estado



final que en el estado inicial; lo que hace que el término entre corchetes de la ecuación anterior sea positivo. Para que el resultado neto se anule el incremento de temperaturas debe ser negativo y por tanto la temperatura final debe ser inferior a la temperatura inicial :  $T_2 < T_1$  ; de acuerdo con la experiencia. Sin embargo veremos que existen condiciones físicas de los gases en los que el término dominante en la energía potencial es el repulsivo y la expansión adiabática conduce a un aumento de la temperatura.

### Efecto Joule-Thomson

Puede que el lector haya tenido que elegir entre ponerse una camisa de algodón o una de tergal. La fibra de algodón tiene capacidad de transpiración, es decir, permite en cierta medida el paso del vapor generado por el sudor de nuestro cuerpo. El efecto Joule-Thomson utiliza esta propiedad de algunas



fibras. El montaje experimental es el indicado en el dibujo. Se trata de un tubo aislado térmicamente del exterior y con dos émbolos. En el centro hay una pared rígida e inmóvil de un material poroso, como el algodón, que permita el paso de las moléculas del gas correspondiente. El paso de estas moléculas se realiza por canales microscópicos en el material de la pared porosa. En este paso el gas va a estar sometido a una considerable fricción con las fibras microscópicas de algodón. Debido a esto, si

aplicamos una presión constante  $P_i$  en el émbolo izquierdo, el gas empezará a llegar al otro lado de la pared a una presión  $P_f$  distinta de  $P_i$ . La diferencia de presiones se compensa con la fricción interna en las fibras de algodón y el proceso transcurre muy lentamente: cuasiestáticamente. Dependiendo de la presión en el émbolo izquierdo y el grosor del tapón obtenemos la presión correspondiente en el émbolo de la derecha, que *siempre será menor* debido a la fricción ( $P_f < P_i$ ) de modo que el proceso sea cercano al equilibrio mecánico. Además se constata también un *aumento del volumen* ocupado por el gas; comportamiento que será justificado en la sección sobre *potenciales termodinámicos y condiciones de estabilidad de un gas*. El fenómeno se puede considerar similar al caso de la expansión libre adiabática de un gas, pero el presente montaje experimental permite variar las condiciones de presión y temperatura en un rango mas amplio y llegar a la conclusión de que existen condiciones en que la temperatura del gas disminuye en el proceso y condiciones en las que esta temperatura aumenta.

Siguiendo el primer principio en este caso, el gas que ha atravesado la pared habrá experimentado una variación de energía interna que debe equivaler al calor exterior absorbido menos el trabajo exterior realizado por dicho gas. Tanto las paredes del tubo como la pared interna de fibra de algodón son malos conductores del calor, de modo que el gas no intercambia calor externo y el resultado energético de la fricción entre el gas y las fibras de algodón se almacena como energía interna del gas. Por tanto

$$U(p_f, V_f) - U(p_i, V_i) = -W = -(p_f V_f - p_i V_i) \Rightarrow$$

$$U(p_f, V_f) + p_f V_f = U(p_i, V_i) + p_i V_i$$

donde el trabajo se realiza a presión constante en contacto con los pistones y a la izquierda de la pared hay disminución de volumen del gas y a la derecha aumento; lo cual justifica los signos. Por otro lado, el gas tampoco interacciona en términos de trabajo con la pared de fibra de algodón. Dicha pared no experimenta desplazamientos ni cambio de estructura interna en el proceso; por ejemplo, debido al proceso no aparecen fibras de algodón desprendidas por el gas en el émbolo derecho. La magnitud  $H=U+pV$ , Entalpía, es también una función de estado como la energía interna y tiene relevancia en muchos procesos termodinámicos. Sabemos que los estados inicial y final de un elemento de gas tienen la misma entalpía, pero no podemos suponerlo esto de los estados intermedios mientras el elemento de gas circula por la pared porosa. Si nos situamos en el contexto más sencillo y consideramos que los cambios de presión y de temperatura del gas entre los estados inicial y final del proceso son tan pequeños como queramos, entonces podemos aplicar el cálculo diferencial a nuestro elemento de gas utilizando como variables independientes temperatura y presión de esta forma:

$$0 = dH = dU + pdV + Vdp = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_p dT + \left. \frac{\partial U}{\partial p} \right|_T dp + p \left( \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p dT + \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T dp \right) + Vdp$$

$$\mu = \left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_H \Rightarrow \mu = - \frac{\left. \frac{\partial U}{\partial p} \right|_T + p \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T + V}{\left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_p + p \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p}$$

Note el lector que hemos utilizado una derivada implícita para  $H(p,T)=\text{constante}$ . El coeficiente  $\mu$  es la relación entre la variación de temperatura y la variación de presión de nuestro elemento de gas al pasar la pared porosa y es un valor que define el comportamiento de cada gas en este proceso. Aplicando el primer principio, vemos que en el numerador está relacionado con el calor de un proceso a temperatura constante y el denominador con una capacidad calorífica a presión constante que podemos representar así

$$\mu = - \frac{\left. \frac{\delta Q}{\delta p} \right|_T + V}{\left. \frac{\delta Q}{\delta T} \right|_p} = - \frac{\left. \frac{\delta Q}{\delta p} \right|_T + V}{C_p}$$

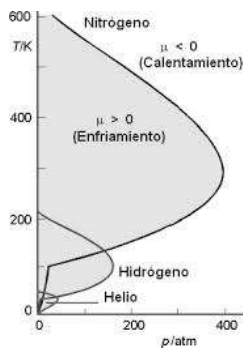
Note el lector que la forma obtenida permite que el numerador pueda tomar distintos signos, incluso anularse. Avanzaremos más en este problema después de ver el segundo principio de la termodinámica; sin embargo todavía podemos obtener algunas conclusiones calculando las variaciones a temperatura constante de las ecuaciones de estado y energética para gases que hemos visto

$$U(T, V) = \frac{3}{2} NkT + \frac{B_1(T)}{V} + \dots; \Rightarrow \left. \frac{\partial U}{\partial p} \right|_T = - \frac{B_1(T)}{V^2} \frac{\partial V}{\partial p} \Big|_T$$

$$pV = NkT + \frac{A_1(T)}{V} + \dots; \Rightarrow p \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T + V = - \frac{A_1(T)}{V^2} \frac{\partial V}{\partial p} \Big|_T$$

$$\mu = \frac{A_1(T) + B_1(T)}{C_p V^2} \frac{\partial V}{\partial p} \Big|_T = -\chi \frac{A_1(T) + B_1(T)}{C_p V}$$

La presencia de los coeficientes  $A_1, B_1$  nos indica que este fenómeno está *mas allá de la aproximación de gas ideal*. El término  $A_1+B_1$  depende de la energía potencial interna de gas, aunque como hemos visto no se trata de una dependencia directa. Si el gas que atraviesa la pared porosa disminuye tanto su presión como su temperatura, entonces el coeficiente  $\mu$  debe ser positivo. Dado que  $C_p$  es un valor siempre positivo y que el coeficiente de compresión isoterma  $\chi$  es un valor siempre negativo, como verá el lector en la sección siguiente sobre las isothermas de Andrews, tenemos que  $A_i+B_i$  debe ser un valor negativo; lo cual podemos interpretar como la existencia de una energía potencial interna de carácter mayoritariamente atractivo entre moléculas. Al pasar por la pared porosa y aumentar de volumen, la energía potencial interna (negativa) aumenta al aumentar la distancia media entre moléculas. Este cambio de energía está compensado por el trabajo externo ( $p_f V_f - p_i V_i$ ) y conduce a una disminución de la energía cinética de las moléculas, y por tanto una disminución de la temperatura del sistema. En el contexto del sistema solar, esto es análogo a realizar un trabajo sobre Mercurio para llevarlo a la órbita de la Tierra : acabará con una mayor energía potencial y una menor velocidad.

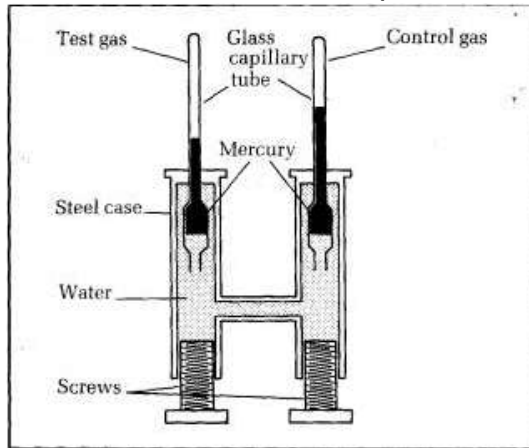


Si el gas disminuye su presión pero aumenta su temperatura el coeficiente  $\mu$  debe ser negativo y por tanto  $A_i+B_i$  debe ser positivo, lo que indica la existencia de una energía potencial interna mayoritariamente positiva (repulsiva), es decir asociada a choques o interacciones a distancias comparables con el tamaño de la molécula. En este caso el gas también aumenta de volumen al pasar por la pared porosa y por tanto su energía potencial total interna, siendo positiva, disminuye. En este caso esto significa que el número medio de choques entre moléculas, en un periodo fijo de tiempo, disminuye y por tanto las moléculas se ven menos frenadas por choques,

lo que supone un aumento de su energía cinética promedio y por tanto una aumento de la temperatura del sistema; si bien es cierto que en la práctica las modificaciones de temperatura suelen ser de décimas de grado centígrado. Dependiendo de las condiciones físicas de presión y temperatura, todos los gases pueden comportarse según una energía potencial total interna positiva donde predomine la repulsión entre moléculas o negativa donde predomine la atracción entre moléculas. Para cada gas existen unas condiciones de presión y temperatura denominadas *puntos de inversión* que marca la frontera entre estos dos comportamientos en un mismo gas. La imagen anterior representa la curva de puntos de inversión para distintos gases.

### Isotermas de Andrews

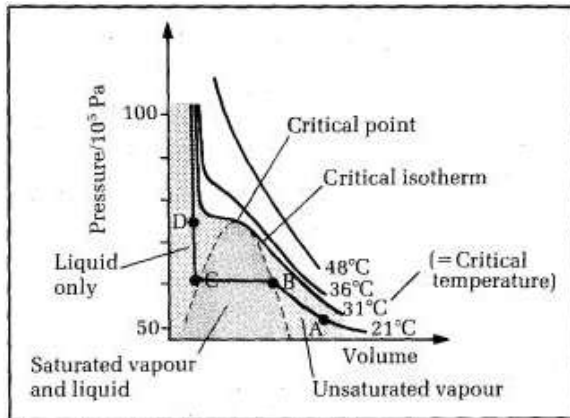
La licuación de gases fue investigada en detalle por Thomas Andrews en 1863. Thomas inventó un aparato capaz de generar presiones sobre un gas de una intensidad hasta 200 veces superiores a la presión atmosférica. La figura muestra una sección del aparato.



Dos tubos capilares iguales muy finos y resistentes sellados en su extremo superior salen verticalmente de una carcasa de acero (Steel case). La zona superior de uno de los tubos contiene el gas que queremos estudiar. Este gas está atrapado por una sección contigua de mercurio, representado en color negro. La zona superior del otro tubo contiene aire seco u otro gas que verifique con suficiente aproximación la ley de los gases ideales y será utilizado como referencia en el experimento. El

mercurio de cada tubo se mantiene estable en la posición que indica la figura debido a la presión del agua contenida en el interior de la carcasa de acero y también mantiene los gases secos, aislados del agua.

Cada tubo capilar está en su propio baño térmico (no representado en el dibujo) que estabiliza la temperatura de cada tubo. El baño del gas de referencia está a temperatura ambiente y el baño del gas de estudio está a una temperatura que puede ser controlada. Ambos tubos capilares deben tener la misma forma, altura y diámetro para una comparación rápida del volumen que ocupa el gas en ellos por medio de la altura de gas (en milímetros) en el tubo correspondiente. Establecemos una temperatura fija de referencia para el baño térmico del gas de estudio y vamos incrementando paso a paso la presión apretando los tornillos. En cada paso la compresión producirá en general un cambio en la temperatura de los gases con lo cual habrá una transferencia de calor entre los gases y sus respectivos baños hasta que se igualen las temperaturas. En este transitorio las longitudes de las columnas de gas variarán, pero una vez alcanzado el equilibrio térmico se mantienen estables y podemos medir los volúmenes correspondientes de los dos gases. Puesto que el gas de referencia (aire seco) obedece la ley de los gases ideales (ley de Boyle) su presión puede ser calculada a partir de su volumen de la relación  $pV=p_0V_0$ , donde  $p, V$  son la presión y el volumen del gas de referencia en cualquier momento y  $p_0, V_0$  es la presión y volumen del gas de referencia en condiciones normales (presión atmosférica y temperatura ambiente). Puesto que el gas de estudio está a la misma presión que el gas de referencia, en cada paso podemos obtener la presión y el volumen del gas de estudio. De esta forma podemos obtener, para una temperatura dada, diferentes medidas de presión y volumen para una masa determinada del gas en estudio.



La figura muestra los resultados de esta experiencia para  $\text{CO}_2$  como gas de estudio, en una gráfica de ejes presión/volumen donde cada curva es una isoterma que representa los estados de compresión de un gas a una temperatura constante. Existe una temperatura crítica, por encima de la cual el gas no puede estar nunca en estado líquido. La curva *isoterma crítica* es la isoterma correspondiente a la temperatura

crítica. Dado que un proceso es una curva arbitraria en el diagrama p-V, cualquier proceso que se desarrolle por encima de la isoterma crítica no puede producir la licuación del gas, independientemente de la presión a que esté sometido el gas. La tangente a esta curva isoterma crítica es horizontal en el diagrama de Amagat en un único punto, denominado *punto crítico*. Las isotermas de temperatura inferior a la crítica son ellas mismas horizontales en un rango acotado de volúmenes como se puede ver en la imagen entre los puntos C y B. En este rango la presión y temperatura son constantes y el estado físico es una combinación de líquido (gas licuado) y vapor (gas saturado), en equilibrio termodinámico. Este es el comportamiento habitual de los cambios de fase y este comportamiento está asociado en el diagrama p-V a la campana dibujada a trazo discontinuo llamada *curva de saturación*. El volumen de la gráfica en este caso es el volumen total del vapor y el líquido. Para procesos por debajo de la isoterma crítica la temperatura es siempre menor que la crítica y para estos procesos hablaremos de *vapor*, significando que puede ser licuado. Para procesos por encima de la isoterma crítica la temperatura será siempre superior a la crítica y para estos procesos hablaremos de *gas*, significando que no puede ser licuado.

Considere la isoterma que pasa por los puntos ABCD. En A el estado del gas se denomina vapor insaturado ya que no hay líquido presente. Si reducimos el volumen, la isoterma nos lleva al punto B. En B el vapor está en su límite de saturación, de modo que una disminución de volumen provoca la licuación del vapor saturado. La cantidad de líquido va en aumento a medida que vamos de B a C. La presión del líquido más el vapor saturado se mantiene constante en el proceso de licuación entre B y C. En C ha desaparecido el gas y solo hay líquido. En este proceso de disminución de volumen a presión y temperatura constantes (dentro de la campana de saturación) el vapor se ha transformado en líquido y el sistema habrá emitido el correspondiente calor latente de cambio de estado. Si fuese al revés, es decir, un aumento de volumen con disminución de líquido y aumento de vapor, el sistema habrá absorbido el correspondiente calor latente de cambio de estado.

Desde el punto C, una disminución adicional del volumen es difícil de conseguir en estas circunstancias ya que la gran mayoría de los líquidos son prácticamente incompresibles. Esto hace que la en el tramo CD aumente drásticamente la presión para una ínfima disminución de volumen, lo que hace que la pendiente de la isoterma sea prácticamente vertical en esta zona exclusivamente líquida. El resto de isotermas por debajo de la crítica se

comportan como la que hemos visto : cada una tiene una sección de vapor insaturado, otra sección de líquido + vapor saturado y otra sección de líquido exclusivamente. Las isothermas por encima del punto crítico no pueden producir gas licuado y por tanto estas isothermas no contienen ningún tramo horizontal en el diagrama p-V; y en el límite de tramos muy pequeños, tampoco ninguna tangente horizontal que suponga una derivada nula :  $(\partial p/\partial V)_T=0$ . Por tanto, por continuidad, esta derivada debe mantener su signo en toda la isoterma.

Partiendo de un estado arbitrario del gas por encima de la isoterma crítica, siempre podemos seguir un proceso que produzca la licuación del gas si atravesamos en algún momento la isoterma crítica. Podemos pasar esta frontera de dos formas:

1-De modo que lleguemos al interior de la curva de saturación asociada al cambio de estado con intercambio de calor latente. En este caso el vapor pasa progresivamente líquido a medida disminuimos el volumen, manteniéndose constantes la presión y la temperatura. En este proceso el sistema intercambia con el exterior un calor latente asociado al cambio de estado.

2-De modo que no pasamos por la curva de saturación. En este caso, a medida que comprimimos el gas este va disminuyendo progresivamente de volumen y gradualmente se va pareciendo cada vez mas a un líquido. Una vez pasada la isoterma crítica es todo el sistema simultáneamente el que pasa a líquido, aunque su situación inmediatamente previa era prácticamente indistinguible. Se ha producido un cambio de estado pero no de una forma abrupta, como cuando hierve o se congela el agua en nuestra común experiencia. El paso de la isoterma crítica no supone el intercambio de ningún calor latente en este proceso.

El comportamiento general que se ha descrito sobre licuación de gases tiene validez general para los gases conocidos, aunque el punto crítico de cada gas tendrá unos valores de presión, volumen y temperatura específicos. A la vista del diagrama de isothermas podemos establecer la regla general  $(\partial p/\partial V)_T \leq 0$ . La inversa de este valor es el coeficiente de compresión isoterma  $\chi$ , que debe ser un valor siempre negativo para un gas en equilibrio termodinámico. Siendo el signo igual aplicable solo al caso de las isothermas horizontales dentro de la curva de saturación que verificarán

$$\left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_T = 0; \left. \frac{\partial^2 p}{\partial V^2} \right|_T = 0; \left. \frac{\partial^3 p}{\partial V^3} \right|_T = 0; \dots\dots$$

Probablemente Andrews en su momento no lo supiese, pero ahora sabemos que los procesos de condensación o evaporación son favorecidos por elementos de nucleación como pueden ser motas de polvo invisibles a la vista o incluso radiación ionizante. La formación de nubes depende de la existencia de estos centros de nucleación. La presencia inadvertida de estos agentes proporcionó a Andrews sus resultados, pero en los laboratorios actuales se pueden controlar mas estas condiciones y llegar a anular estos agentes de

nucleación, lo que nos permite observar los estados metastables, como veremos mas adelante.

*Presiones parciales y condensación. La máquina de vapor.*

El aire es una mezcla de gases formada por distintos tipos de moléculas químicas entre los que destacan Nitrógeno, Oxígeno y vapor de agua. Podemos plantear la ecuación de estado para la mezcla de gases de esta forma

$$pV = \left( \sum_i N_i \right) \left[ kT + \frac{a_1(T)}{v_m} + \frac{a_2(T)}{v_m^2} + \dots \right]; \quad v_m = V/N; \quad N = \sum_i N_i$$

donde  $N_i$  es el número de partículas que corresponde a cada gas en la mezcla y  $v_m$  es el volumen promedio por partícula de aire; una valor igual para todas las partículas de la mezcla. Reordenando la expresión anterior tenemos

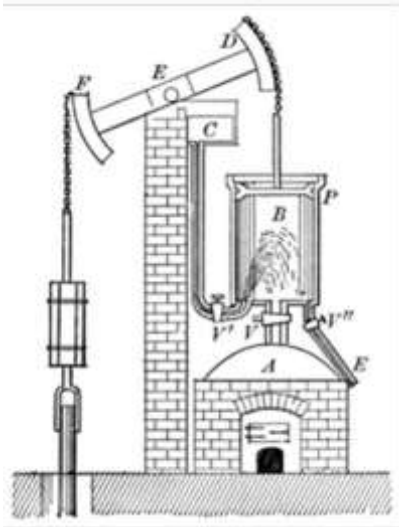
$$p = \left( \sum_i \frac{N_i}{V} \left[ kT + \frac{a_1(T)}{v_m} + \frac{a_2(T)}{v_m^2} + \dots \right] \right) = \sum_i p_i; \quad p_i = \frac{N_i}{V} \left[ kT + \frac{a_1(T)}{v_m} + \frac{a_2(T)}{v_m^2} + \dots \right]$$

y por tanto la presión total de la mezcla resulta ser la suma de *presiones parciales*  $p_i$  asociadas a cada componente químico del aire cuyo valor podemos calcular si sabemos la composición molar del aire. Note el lector que la presión parcial, tal como se ha definido y como cabría esperar, es una magnitud intensiva que depende de la composición de la mezcla, no de la cantidad total de gas mezclado. La presión parcial de un componente químico en una mezcla gaseosa es la presión física que dicho componente químico ejerce sobre las paredes del recipiente contenedor.

Un fenómeno habitual en nuestra experiencia física es la condensación del vapor de agua. Se denomina humedad del aire a la cantidad de vapor de agua que contiene un volumen determinado de aire. El *punto o temperatura de rocío* es la temperatura mas baja, supuestas una presión y humedad determinadas, a la que puede estar una masa de aire sin que se produzca la formación de agua por saturación (condensación). En el punto de rocío, la presión parcial de vapor de agua es igual a la presión de vapor de saturación; es decir, estaríamos dentro de la curva de saturación del diagrama de Andrews para el vapor de agua. Tomemos una masa de aire limitado por paredes móviles. Si enfriamos esta masa probablemente disminuya el volumen mientras la presión se mantiene igual a la atmosférica. En este proceso, las presiones parciales de todos los gases se mantienen iguales y por tanto la presión parcial de vapor de agua se mantiene constante. Si marcamos este valor de presión como una recta horizontal en el diagrama de Andrews, la isoterma correspondiente dentro de la curva de saturación nos dará la temperatura del punto de rocío. Al disminuir la temperatura de la mezcla nos vamos acercando mas a la isoterma de saturación señalada antes y que corresponde al punto de rocío. Si seguimos enfriando desde el punto de rocío aparecerá agua en estado líquido. Este es el fenómeno de la condensación que sucede al alcanzar el punto de rocío y que necesita también de objetos de nucleación sobre los que se acumule el agua: polvo, hojas de las plantas, paredes, superficies frías...Una

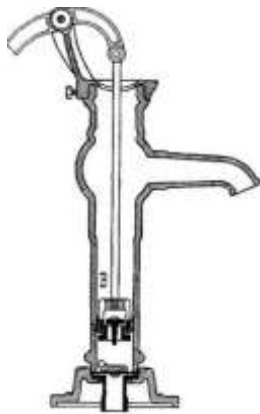
vez conseguida agua líquida, esta ya no se vaporiza fácilmente, ya que ahora está actuando toda la presión atmosférica sobre el agua licuada, lo que dificulta que escapen moléculas de agua en forma de vapor.

La condensación del vapor de agua, supone un cambio de composición



química en el aire y una pérdida parcial de presión. Las primeras máquinas de vapor hicieron uso de este efecto físico. La máquina de vapor de Newcomen está compuesta de una caldera con agua A, situada debajo del cilindro B. Esta caldera produce grandes cantidades de vapor a muy baja presión (presión parcial) :0.07 a 0.14 bar; (1 atmósfera = 1,01 bar). La acción de la máquina se transmite a una palanca cuyo apoyo fijo está en el punto E. Colgado del extremo D de la palanca hay un pistón P que puede moverse arriba y abajo en el cilindro B. La parte superior del cilindro, por encima del pistón, está abierta a la atmósfera. La parte inferior del cilindro está cerrada, excepto por pequeñas tuberías de servicio entre la que está la

de admisión de vapor que lo conecta el cilindro a la caldera (V). El pistón está rodeado por un sello en forma de anillo de cuero o goma. Dado que se trataba de objetos hechos a mano, la circunferencia del cilindro no era muy exacta y en el funcionamiento habitual de la máquina siempre quedaba agua condensada en la parte superior del pistón. En la parte superior del edificio de la máquina hay un tanque de agua fría C. Este tanque proporciona agua fría a presión al cilindro al caer por una tubería vertical a través de una válvula V'.



El objetivo de la máquina es hacer funcionar una bomba de extracción de agua, similar a la bomba de mano del dibujo pero de mayor capacidad, bomba que crea un efecto de succión con la acción de la palanca, elevando agua de un pozo. En la máquina de Newcomen, el equipamiento de la bomba es mas pesado que el pistón, de modo que la palanca en reposo está en una posición inclinada hacia la bomba de agua. Cuando la válvula V se abre, el vapor sale de la caldera llenando el espacio del cilindro por debajo del pistón. Entonces la válvula V se cierra y se abre brevemente la válvula de inyección de agua fría V'. Esta válvula está diseñada para que el agua entre en el cilindro

en forma de spray o aerosol de muy pequeñas gotitas. Sobre estas gotitas repartidas por todo el cilindro se produce una rápida condensación del vapor del cilindro debido a la presión parcial de vapor de agua y a la baja temperatura del agua inyectada. La condensación provoca una disminución del número de partículas de gas en el cilindro y consecuentemente una disminución de la presión total dentro del cilindro respecto de la atmosférica (vacío parcial). Dado que en la parte superior del pistón actúa una presión mayor (la presión atmosférica) el pistón es forzado a moverse hacia abajo haciendo funcionar la bomba de agua en el otro extremo de la palanca. Antes de llegar al fondo del cilindro, se vuelve a abrir la válvula V de admisión de vapor, por la que también se evacua el agua condensada hacia la caldera. También se abre una válvula adicional, no presentada en el dibujo, que abre el cilindro a la atmósfera



igualando su presión con la atmosférica. Mientras tanto, el peso de la bomba de agua inclina la palanca a su posición inicial después de haber realizado cierto trabajo de extracción de agua. A partir de aquí la máquina puede realizar una serie ilimitada de ciclos en cada uno de los cuales se realiza un determinado trabajo extrayendo agua en la bomba de la izquierda. El control de la apertura y cierre de las válvulas de la máquina de Newcomen era inicialmente un trabajo manual, pero posteriormente se introdujeron sistemas automáticos basados en el movimiento de la palanca para el control de las válvulas.

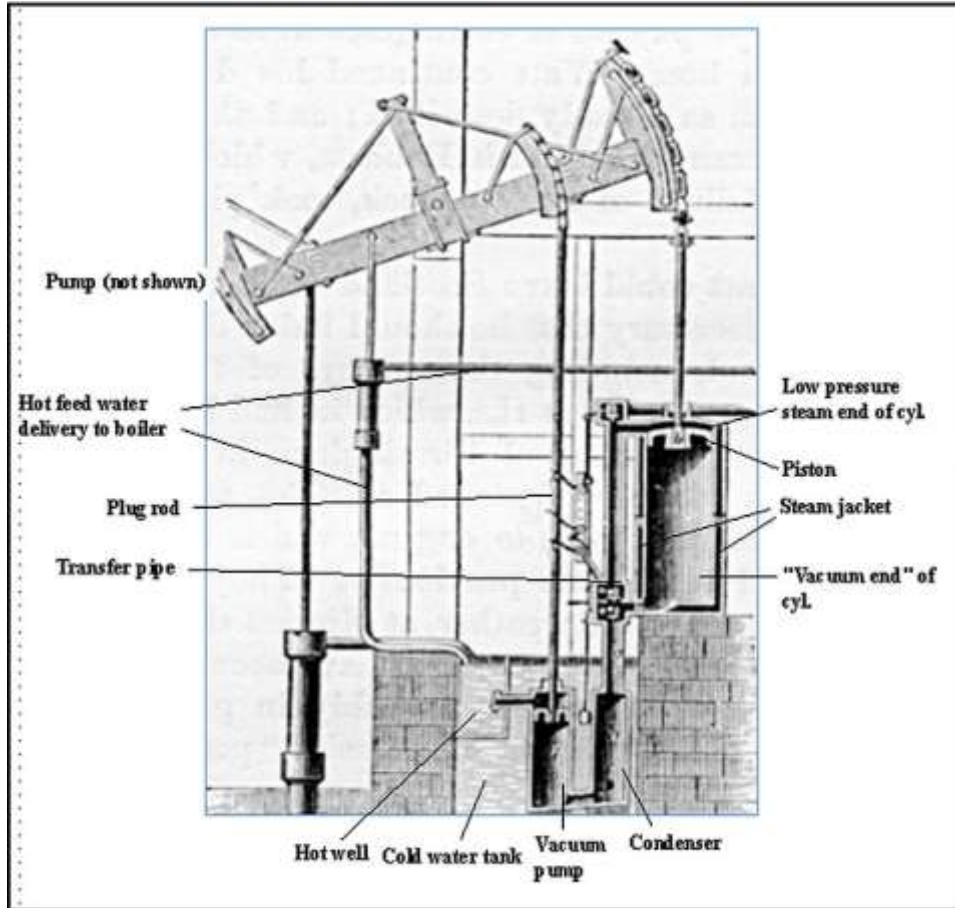
Inicialmente la máquina de Newcomen se utilizó para el drenaje de agua en explotaciones mineras, un problema que llegó a hacer inviables muchas de ellas debido a la profundidad alcanzada.

El principal problema de la máquina de Newcomen es su ineficiencia energética. Después de que el cilindro y el pistón son enfriados en el proceso de condensación para crear el vacío parcial, las paredes de los dos están lo bastante frías para condensar parte del vapor que se recibe en el siguiente ciclo. Esto significa que una considerable cantidad de combustible se utiliza solo para re-calentar cilindro y pistón hasta una temperatura de operación en que el vapor pueda llenar el cilindro efectivamente. Como las pérdidas de calor están relacionadas con las superficies, mientras que el trabajo útil está relacionado con el volumen, un aumento en el tamaño de las máquinas supone una mejora de la eficiencia de la máquina de Newcomen.

En 1765 Watt concibió la idea de incorporar una cámara de condensación separada a la máquina de Newcomen. Esto consiste en incluir un pequeño cilindro adicional conectado con el cilindro principal. En el diseño original de Watt la inyección de agua fría se realiza exclusivamente en el cilindro de condensación. Dado que los dos cilindros están conectados, la condensación se produce sin pérdida significativa de calor en el cilindro principal. El condensador se mantiene frío y a una presión inferior a la del cilindro, mientras que el cilindro principal permanece caliente. Cuando el pistón alcanza la parte superior del cilindro principal, la válvula de aporte de vapor se cierra y la válvula de paso a la cámara de condensación se abre. En este momento la presión de la cámara es inferior a la del pistón por efecto de una pequeña bomba de succión añadida. Esta diferencia de presiones crea una corriente inicial de gas hacia la cámara de condensación, donde la aplicación del chorro de agua fría provoca la condensación del vapor y la consiguiente disminución de presión que hace que el pistón baje, impulsando a su vez el vapor hacia la cámara de condensación.

Una mejora posterior del sistema de condensación fue prescindir del chorro de agua fría consiguiendo la condensación al mantener frío el propio cilindro del condensador sumergiéndolo en un tanque de agua fría. En cada ciclo de la máquina el agua condensada caliente es también evacuada y enviada al llamado "depósito cálido" de modo que el cilindro se mantuviese lo mas frío posible para facilitar la condensación. Esta evacuación se lleva a cabo por medio de una pequeña bomba de succión incorporada y accionada por la propia palanca de la máquina. Esta bomba es también la causante de la diferencia de presión entre el condensador y el cilindro de la que hemos hablado.

En suma el objetivo principal del diseño de *Watt* es conseguir que el cilindro opere a una temperatura y el condensador a otra temperatura; ambas estables en todo el ciclo de la máquina. De este modo no hay que re-calentar o re-enfriar la máquina en cada ciclo y el uso de la energía procedente del combustible es mas eficaz.



La siguiente mejora de Watt respecto al diseño de Newcomen fue incrementar la potencia del aparato sellando la parte superior del cilindro e inyectar vapor a baja presión en la parte superior del pistón, lo que supone que la diferencia de presiones entre la parte superior e inferior del pistón aumenta y la máquina tiene un mejor rendimiento. También hacer el cilindro de doble pared hueca contribuye a mantener su temperatura constante.

Desarrollos posteriores introdujeron el uso de vapor a alta presión, lo que supuso un aumento en la potencia desarrollada por la máquina de vapor que se aplicó fundamentalmente al transporte por ferrocarril.

## LA ECUACION DE VAN DER WAALS Y LOS GASES REALES

La ecuación de estado de Van der Waals (VDW) puede ofrecer algunas predicciones correspondientes con fenómenos de los que ya hemos hablado antes y que no se ajustan a la ecuación de estado de los gases ideales.

### *Temperatura de Boyle*

Si asumimos que la temperatura de Boyle de una gas es siempre notablemente superior a su temperatura crítica la aproximación pertinente para un gas alejado de la zona de saturación es  $nb \ll V$ , lo que nos lleva directamente a la presentación que hicimos de la ecuación VDW

$$pV = NkT + \frac{N^2(kbT - a)}{V} + \dots$$

si derivamos esta expresión respecto de la presión a temperatura constante tenemos

$$\left. \frac{\partial pV}{\partial p} \right|_T = - \frac{N^2(kbT - a)}{V^2} \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T$$

a la temperatura de Boyle la ecuación de estado de los gases ideales  $PV=NkT$  es una buena aproximación, con lo que podemos calcular el coeficiente piezotérmico y continuar la expresión anterior como

$$\left. \frac{\partial pV}{\partial p} \right|_T = \frac{N^2(kbT - a)}{V^2} \frac{NkT}{p^2} = \frac{N^2(kbT - a)}{NkT}$$

La derivada parcial representa la pendiente de la isoterma correspondiente a la temperatura T en el diagrama de Amagat. El primer coeficiente C1 del virial corresponde con el límite cuando la presión tiende a cero de la derivada parcial

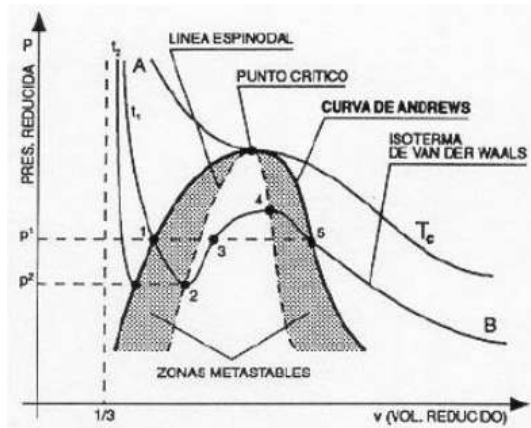
$$C_1(T) = \lim_{p \rightarrow 0} \left. \frac{\partial pV}{\partial p} \right|_T = \frac{N^2(kbT - a)}{NkT}$$

De esta forma la ecuación ofrece un valor para el primer coeficiente C1 del virial. En la temperatura de Boyle debe anularse dicho coeficiente con lo que la ecuación VDW predice una temperatura de Boyle  $T_B$  de valor

$$T_B = \frac{a}{kb}$$

donde  $k$  es la constante de Boltzmann.

Saturación y Punto Crítico.



La ecuación de VDW se puede expresar como una ecuación cúbica en la variable volumen. Para un mol de gas tenemos ( $v$  = volumen molar,  $N_A$  = número de Avogadro)

$$pv^3 - N_A(pb + kT)v^2 + aN_A^2v - N_A^3ab = 0$$

$$(\alpha x^3 + \beta x^2 + \gamma x + \delta = 0)$$

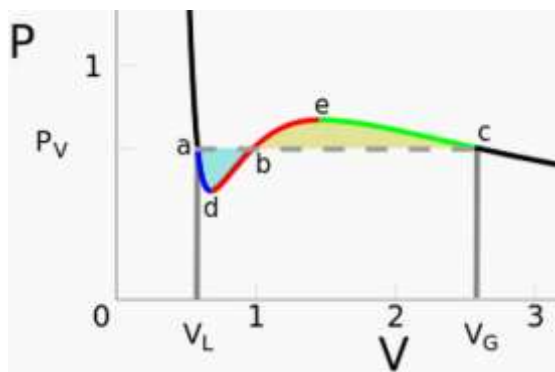
Si se representa esta ecuación al modo del diagrama de isothermas de Andrews se obtienen isothermas como las representadas en la imagen.

Centraremos nuestra atención ahora en la zona de condensación del diagrama de isothermas de Andrews. Si fijamos un valor para la presión y la temperatura, tal como ocurre en el caso de una isoterma de Andrews en la zona de saturación, la ecuación cúbica anterior tiene tres soluciones para la variable volumen que dependen del discriminante de la ecuación cúbica; en nuestro caso

$$\Delta = N_A^6 [18p(pb - kT)a^2b - 4(pb - RT)^3ab + (pb - RT)^2a^2 - 4pa^3 - 27p^2a^2b^2]$$

$$(\Delta = 18\alpha\beta\gamma\delta - 4\beta^3\delta + \beta^2\gamma^2 - 4\alpha\gamma^3 - 27\alpha^2\delta^2)$$

Si el discriminante es  $\Delta > 0$ , entonces la ecuación cúbica tiene 3 soluciones reales. En la imagen anterior vemos la isoterma (B) correspondiente a la ecuación VDW. La curva B tiene 3 valores posibles de volumen una vez fijado el valor de presión  $p^1$  convenientemente: los puntos 1, 3 y 5. Vemos también que existe un margen de presiones para esta misma isoterma en que la ecuación cúbica admite 3 soluciones reales y una zona exterior en la que esto ya no es posible. Si la temperatura de la isoterma VDW aumenta, llega un momento en que se pierde la ondulación que permite la existencia de las 3 soluciones reales; de modo que la zona en que esto ocurre es un rango acotado de bajas temperaturas y presiones. La región del diagrama de isothermas VDW en que esto ocurre corresponde aproximadamente a la zona delimitada por la curva de saturación en el diagrama de Andrews, donde se produce la condensación y cambio de estado de los gases reales. En el caso experimental del diagrama de Andrews las isothermas no hacen una ondulación en la zona de saturación, sino que mantienen una presión constante; sin embargo existe una regla empírica para obtener, a partir de la isoterma VDW, la isoterma de Andrews correspondiente. Según esta regla, atribuida a Maxwell, el valor de presión de saturación  $P_v$  correspondiente a una isoterma VDW dentro de la



de saturación, sino que mantienen una presión constante; sin embargo existe una regla empírica para obtener, a partir de la isoterma VDW, la isoterma de Andrews correspondiente. Según esta regla, atribuida a Maxwell, el valor de presión de saturación  $P_v$  correspondiente a una isoterma VDW dentro de la

zona de saturación es aquella para la que el área, relativa a la ordenada  $Pv$ , subtendida por las dos ondas en el diagrama  $p_v$  es igual y de signo contrario. Por tanto, utilizando la regla de Maxwell podemos delimitar aproximadamente la zona de saturación en el diagrama  $P-V$  a partir de las isothermas VDW.

En el caso límite de la isoterma crítica, las tres soluciones de la ecuación cúbica son todas iguales y esta ecuación se puede representar de dos formas

$$p_c v^3 - N_A(p_c b + kT_c)v^2 + aN_A^2 v - N_A^3 ab = 0$$

$$p_c(v - v_c)^3 = p_c v^3 - 3p_c v_c v^2 + 3p_c v_c^2 v - p_c v_c^3 = 0$$

igualando los coeficientes de las potencias correspondientes de  $v$  tenemos una predicción sobre la presión, temperatura y volumen de un gas en el punto crítico en función de los parámetros  $a$  y  $b$ :

$$v_c = 3N_A b; \quad T_c = \frac{8a}{27kb}; \quad p_c = \frac{a}{27b^2}$$

note el lector que, en el punto crítico, el volumen del sistema es del orden del volumen total de sus moléculas, como corresponde a una zona de saturación o licuación del gas. De este modo si aumentamos la presión significativamente en la fase líquida, el término  $v - N_A b$  de la ecuación VDW no puede variar significativamente ya que el volumen está cercano a su límite inferior y aproximadamente es  $v \sim N_A b$ . Esta situación describe cualitativamente la incompresibilidad de los líquidos.

El lector puede comprobar que las mismas relaciones anteriores se encuentran con las condiciones

$$\left. \frac{\partial p}{\partial v} \right|_T = 0; \quad \left. \frac{\partial^2 p}{\partial v^2} \right|_T = 0; \quad \left( p + \frac{N_A^2 a}{v^2} \right) (v - N_A b) = RT$$

La primera condición indica que el coeficiente de compresibilidad isoterma se hace infinito en el punto crítico. Esta alta compresibilidad cerca del punto crítico da lugar a grandes fluctuaciones de densidad que pueden causar la dispersión de un haz de luz que atraviese el sistema perdiéndose la transparencia del gas, fenómeno denominado *opalescencia crítica*.

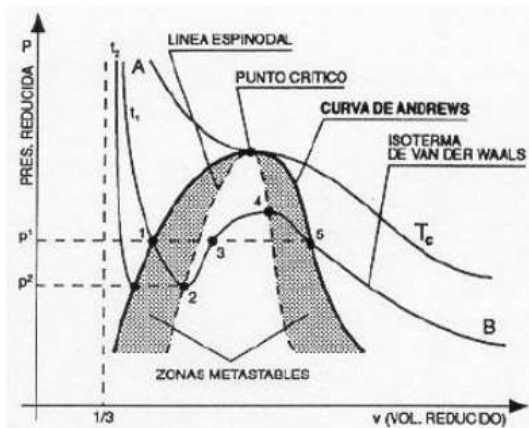
Definiendo los valores reducidos (subíndice  $r$ ) de presión, volumen molar y temperatura en relación con los correspondientes del punto crítico podemos eliminar los parámetros  $a, b$  y  $k$  de la ecuación VDW y tenemos

$$v = v_r v_c = v_r 3N_A b; \quad T = T_r T_c = T_r \frac{8a}{27kb}; \quad p = p_r p_c = p_r \frac{a}{27b^2}$$

$$\left( p_r + \frac{3}{v_r^2} \right) \left( v_r - \frac{1}{3} \right) = \frac{8}{3} T_r;$$

El resultado es una versión de la ecuación de estado que no depende del gas concreto, sino que es formalmente válida para cualquier gas. Según la ecuación anterior, dos gases distintos con los mismos valores de presión y temperatura reducida debe tener el mismo volumen molar reducido. Esta afirmación se conoce como *ley de los estados correspondientes* y se considera de validez general en el sentido de que es un requisito que debe ser cumplido por cualquier ecuación de estado que sea aplicable a varios gases, no solo la de Van der Waals.

### Saturación y Estados Metastables



Podemos apreciar en el dibujo de la isoterma (B) de Van Der Waals la existencia de los puntos 2 y 4 en los que la tangente en el diagrama Pv es horizontal :  $(\partial p/\partial V)_T=0$  . Estos puntos forman una curva interior a la curva de saturación con el punto crítico como único punto común. Podemos encontrar la ecuación de esta curva fácilmente:

$$p = \frac{NkT}{V - Nb} - \frac{N^2a}{V^2} \quad (VDW);$$

$$\left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_T = -\frac{NkT}{(V - Nb)^2} + \frac{2N^2a}{V^3} = -\frac{p + \frac{N^2a}{V^2}}{V - Nb} + \frac{2N^2a}{V^3} = 0 \Rightarrow$$

$$p = \frac{N^2a}{V^2} \left( 1 - \frac{2Nb}{V} \right)$$

En la zona situada entre la curva de saturación y la curva que hemos calculado, denominada *curva de metastabilidad*, la experiencia muestra que el sistema puede comportarse de forma inesperada si no hay centros de nucleación que favorezcan la evaporación o condensación. Por ejemplo, es posible que nuestro gas entre desde el punto 5 a la zona de saturación, pero se mantenga íntegramente como gas, sin condensar en parte, hasta llegar al punto 4; de modo que tenemos un gas a una temperatura mas baja de lo esperado según el diagrama de Andrews: gas sub-enfriado. Igualmente el líquido existente en el punto 1 puede entrar en la zona de saturación y llegar hasta 2 manteniéndose completamente líquido, sin evaporarse en parte; de modo que tenemos un líquido a una temperatura superior a lo esperado en el diagrama de Andrews : líquido sobre-calentado. Estos estados se denominan *metastables* y solo pueden existir entre la curva de saturación y la de metastabilidad, que corresponde a la zona sombreada del dibujo. En esta zona es aún posible que nuestro sistema se presente íntegramente como vapor o como líquido, pero un avance hacia el interior de la zona de saturación exige que el sistema se divida en parte vapor y parte líquida, aún sin la existencia de centros de nucleación.

La existencia de los estados metastables termina con la vaporización o licuación correspondiente y este cambio es un fenómeno brusco. Basta para ello la existencia de un germen de la fase estable o el paso de una partícula ionizante. En este fenómeno están basados los dispositivos utilizados para el estudio de las trayectorias de las partículas cargadas que se producen por radioactividad natural o artificial o como consecuencia de reacciones nucleares. En la *cámara de burbujas* una partícula ionizante que atraviesa un líquido sobre-calentado (propano o hidrógeno normalmente) hace cesar el estado de metastabilidad y provoca la ebullición a lo largo de su trayectoria. Las burbujas de vapor así formadas adquieren el espesor suficiente para ser fotografiadas.

Note el lector que las transiciones VDW 1-2 y 4-5 cumplen aún la condición  $(\partial p/\partial V)_T < 0$  mientras que el tramo VDW 4-2 no puede cumplirlo y de hecho este paso no se observa experimentalmente como un proceso continuo, sino como un salto brusco discontinuo en el que la derivada parcial  $(\partial p/\partial V)_T$  no está definida. De este modo la condición  $(\partial p/\partial V)_T < 0$  se considera una *condición de estabilidad termodinámica*, lo cual también puede ser demostrado matemáticamente en el contexto del análisis de estabilidad de un sistema termodinámico.

## SEGUNDO PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA.

A principios del siglo XIX era evidente la importancia de las máquinas de vapor, a tal punto que el diseño de algunas era considerado secreto de estado y objeto de espionaje industrial. Sin embargo, aunque parezca extraño, se sabía muy poco de los principios físicos aplicables al diseño de estas máquinas. En el panorama científico la corriente principal sobre los fenómenos térmicos era la calorimetría (calórico) aplicada al estudio del comportamiento de gases y reacciones químicas. En este contexto el físico francés *Sadi Carnot* logró abstraer los elementos relevantes en el funcionamiento de las máquinas térmicas y llegar a unas conclusiones generales sobre problema de la producción de trabajo a partir de calor. Las conclusiones de Carnot no dependen del diseño de una máquina específica o si utiliza vapor de agua u otra sustancia para producir trabajo; ahora podemos decir que las conclusiones de Carnot mejoran nuestro conocimiento *macroscópico* sobre la naturaleza física de la Energía, el Trabajo y el Calor.

En la introducción se ha visto que la idea de que el gradiente de temperaturas es un mecanismo similar a la diferencia de potencial eléctrico o a la diferencia de presiones. En el caso eléctrico la diferencia de potencial genera una corriente eléctrica medible con el amperímetro y en el caso de la diferencia de presiones genera una corriente de fluido que puede ser directamente observable. Por analogía, en el caso de la diferencia de temperaturas pensamos en una corriente calorífica.

Tanto en el caso eléctrico como en el caso mecánico, las diferencias de potencial y de presión llevan asociados de forma natural procesos de igualación en que los sistemas físicos, si no hay otras influencias externas, tienden a homogeneizar presiones y potenciales. Esta tendencia natural se

puede aprovechar para extraer del sistema físico correspondiente un trabajo mecánico útil, como elevar un peso en el campo gravitatorio. La diferencia de potencial puede mover un motor eléctrico y la diferencia de presión puede mover una corriente de aire que impulse las aspas de un molino. De la propia existencia de las máquinas térmicas es evidente que se puede producir trabajo a partir del calor y en la línea que seguimos parece que este trabajo debe depender de la corriente de calor entre dos focos a distinta temperatura. Si el calor se considera una sustancia física, el calórico, entonces debe ser posible que esa sustancia mueva, por presión u otra fuerza, algún tipo de objeto físico para realizar trabajo. Sin embargo veremos que podemos llegar a conclusiones necesarias sin tener que suponer nada sobre la fuerza entre el calórico y los objetos físicos.

A la vista del funcionamiento de la máquina de vapor de Watt se puede concebir que el trabajo es generado por un único sistema físico que es calentado en la caldera y enfriado en el condensador en repetidos ciclos. En efecto podemos considerar un conjunto de moléculas de agua que se calientan en la caldera, pasan a ser vapor y llegan al cilindro. Estas mismas moléculas se enfrían en el condensador y pasan a ser otra vez agua líquida que la propia máquina hace retornar a la caldera para repetir un nuevo ciclo. En el proceso se ha generado el trabajo correspondiente. Los aspectos relevantes de este proceso son:

- 1-Un sistema físico absorbe calor en la caldera y pasa al cilindro.
- 2-El mismo sistema cede calor en el condensador y provoca una depresión en el cilindro que provoca el movimiento del pistón generando el trabajo correspondiente.

El funcionamiento cíclico de la máquina exige que nuestro conjunto de moléculas llegue en el mismo estado al inicio de cada ciclo. Desde la perspectiva de inicios del XIX se entiende que el calórico absorbido en una fase del ciclo debe ser cedido en el resto de las fases para que dicho conjunto de moléculas llegue en las mismas condiciones en cada inicio de ciclo. En una perspectiva moderna no hablamos de calórico como una sustancia, sino como una forma de energía sometida al principio de conservación de la energía. En cualquier caso advertimos en el funcionamiento cíclico de las máquinas térmicas un proceso en que se transfiere calor entre un foco caliente y otro frío, tanto si pensamos en una sustancia o en una forma de energía.

En tiempos de Carnot se empezaban a utilizar máquinas de vapor a alta presión. Estas máquinas mantienen el diseño de Watt de cilindro y condensador salvo que la entrada de vapor al cilindro en la fase de admisión también mueve el pistón por expansión del vapor a alta presión en el cilindro generando trabajo adicional; lo que aumenta la potencia, el trabajo realizado por unidad de tiempo de la máquina de vapor. En todo caso estas máquinas también funcionan cíclicamente con transferencia de calor entre un foco caliente y uno frío. En este contexto Carnot llega a la conclusión de que un sistema físico que funcione cíclicamente y genere un trabajo útil a partir del calor necesita pasar por un salto térmico. En palabras del propio Carnot : *“Allí donde exista una diferencia de temperatura, en todo lugar donde se pueda*



reestablecer el equilibrio del calórico, es físicamente posible dar lugar a la producción de potencia motriz.". Actualmente en vez de "reestablecer el equilibrio del calórico" hablamos de la tendencia natural de los sistemas físicos al equilibrio termodinámico. Si los focos están en contacto físico se trata del proceso espontáneo de igualación de temperaturas que vimos en la introducción. Si los focos están separados podemos utilizar una máquina térmica que produzca un trabajo útil en el proceso de transferir calor del foco caliente al frío.

#### *La máquina y el teorema de Carnot.*

Vamos a abstraer el funcionamiento de una máquina térmica utilizando los siguientes componentes:

A-Un foco caliente a temperatura  $T_1$  y un foco frío a temperatura  $T_2$  sin contacto térmico directo. Estos focos disponen de una capacidad calorífica "ilimitada" a efectos prácticos, de modo que no modifican apreciablemente su temperatura en los intercambios calóricos a que serán sometidos.

B-Un "foco mecánico" que será el sistema mecánico externo que reciba el trabajo realizado por la máquina térmica y que está caracterizado por un valor de la presión externa.

C-Un cilindro con un pistón móvil perfectamente ajustado.

D-Una cantidad de gas que llena el cilindro anterior.

Con estos componentes, el funcionamiento de la máquina es el siguiente

1-Partiendo de un estado inicial de volumen  $V_1$ , el gas del cilindro se calienta por contacto con el foco caliente. Debido a esto el gas aumenta su temperatura y presión de modo que puede expandirse hasta el volumen  $V_2$  y desplazar al foco mecánico externo.

2-Cuando el gas llega al volumen  $V_2 > V_1$  eliminamos el contacto con el foco caliente y aislamos el cilindro de modo que no pierda calor. Asumimos que la presión del foco mecánico externo es todavía menor que la del gas y por tanto el gas continua su expansión. En este proceso, adiabático, la temperatura del gas y su presión disminuyen progresivamente, de modo que llegará un momento en que la temperatura del gas llegue a ser igual a  $T_2$ , la temperatura del foco frío, y el volumen será  $V_3 > V_2$ . En este momento paramos la expansión modificando la presión del foco mecánico a conveniencia.

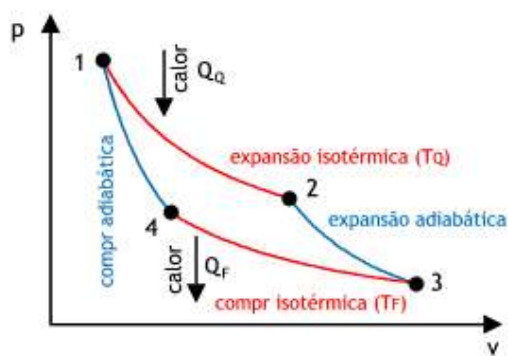
3-Se elimina el aislamiento térmico del cilindro y se pone en contacto con el foco frío. A continuación el foco mecánico externo comprime el gas elevando *ligeramente* su temperatura por encima de la del foco frío ( $T_2$ ) y por tanto provocando la transferencia de calor desde el gas al foco frío. Esta compresión finaliza al llegar el gas al volumen  $V_4 < V_3$  y una temperatura  $T_2$

4-Se aísla adiabáticamente el cilindro y el foco mecánico externo sigue comprimiendo el gas hasta llegar al volumen  $V_1 < V_4$  y a la temperatura inicial del gas al iniciar el paso 1. Para que esto sea posible el estado inicial del gas en el paso 1 y el estado final del gas en el paso 4 deben poder conectarse por

medio de una curva adiabática; esto determina el punto en que debe parar la compresión en el paso 3.

La máquina descrita realizará un trabajo neto sobre el foco mecánico externo. Esto así porque en las fases de expansión el gas está en promedio a mayor temperatura, y por tanto mayor presión, que en las fases de compresión; siendo las variaciones correspondientes de volumen iguales y de signo opuesto. ¿Como debemos diseñar esta máquina de forma que alcance el rendimiento máximo posible? Dado que en todo salto térmico es físicamente posible generar trabajo mecánico útil resulta que en las transferencias de calor de esta máquina con los dos focos la temperatura del gas y la del foco deben ser iguales. De lo contrario estaríamos perdiendo la posibilidad de generar trabajo adicional. Por la misma razón la temperatura interna del gas debe ser homogénea y no puede haber zonas a mayor temperatura que otras. Esto puede ocurrir por rozamiento entre el gas y el cilindro. Por tanto el gas debe evolucionar cercano al equilibrio termodinámico en todo el ciclo de modo que los rozamientos, que siempre son una pérdida de trabajo útil, puedan ser despreciables. En suma, para obtener el máximo trabajo útil la temperatura de la máquina y la de los focos debe ser la misma en los intercambios calóricos y la evolución general del proceso es cuasiestática.

En rigor, si cilindro y foco están en contacto a la misma temperatura estamos en una situación de equilibrio térmico y no hay transferencia de calor. Sin embargo podemos realizar una expansión o compresión controlada del gas por medio del pistón del cilindro. Si comprimimos la reacción natural del gas es aumentar su temperatura por encima de la del foco, con lo que provocamos una transferencia controlada de calor desde el gas al foco. Si expandimos la reacción natural del gas es disminuir su temperatura por debajo de la del foco, con lo que provocamos una transferencia controlada de calor desde el foco al gas. En principio podemos controlar las expansiones y compresiones de modo que la diferencia de temperaturas entre el foco y el gas tenga el signo adecuado y sea tan pequeña como queramos. En el límite los procesos de intercambio de calor se realizan con el



foco y el gas a la misma temperatura, y dado que la temperatura del foco no varía, el gas intercambia calor en un proceso *isotermo cuasiestático* a la temperatura del foco correspondiente. Los otros tramos del proceso corresponden a procesos *adiabáticos cuasiestáticos*. De ambos tipos de

procesos ya hablamos al abordar el primer principio.

El funcionamiento descrito es una abstracción idealizada pero que no viola ninguna de las leyes físicas conocidas y corresponde al máximo rendimiento posible de la máquina de Carnot. La máquina de Carnot de máximo rendimiento tiene una propiedad de enorme relevancia : su funcionamiento es *reversible*. Si en vez de dejar que el gas se expanda controladamente cuando la máquina está en contacto con el foco caliente, provocamos una compresión

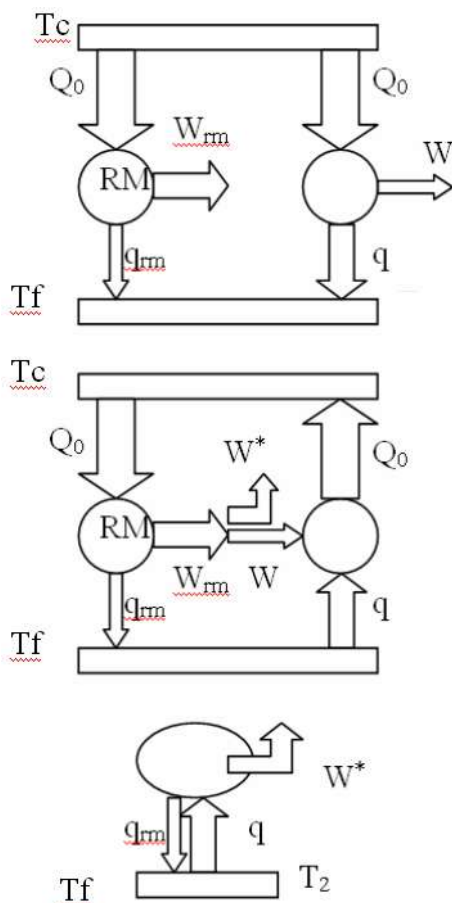
que eleva, tan poco como queramos, la presión del foco mecánico externo, entonces el calor se transfiere del gas al foco caliente. De la misma forma el gas puede absorber calor del foco frío. De este modo la máquina puede funcionar al revés, transfiriendo calor de un foco frío a uno caliente y consumiendo la cantidad correspondiente de trabajo. Dado que el trabajo corresponde al área del ciclo en el diagrama PV, tenemos que el trabajo del proceso directo es igual y de signo contrario que el trabajo del proceso inverso. Las cantidades de calor correspondientes también verifican este cambio de signo, ya que se pueden calcular a través del cambio de energía interna y del trabajo realizado en los procesos isotermos.

$$\text{En un ciclo } \Delta U = 0 = Q_Q - Q_F - W = 0 \Rightarrow Q_Q - Q_F = W = W_1^2 + W_2^3 + W_3^4 + W_4^1$$

$$\text{Paso directo } 1-2: \Delta U_1^2 = Q_1^2 - W_1^2 \Rightarrow Q_1^2 = \Delta U_1^2 + W_1^2 = Q_Q$$

$$\text{Paso inverso } 2-1: Q_2^1 = \Delta U_2^1 + W_2^1 = -\Delta U_1^2 - W_1^2 = -Q_1^2 = -Q_Q$$

Hemos descrito el funcionamiento de una máquina de Carnot de rendimiento máximo. Imaginemos dos máquinas de Carnot iguales, funcionando entre los mismos focos térmicos, con el mismo



número de moles de gas pero con dos gases diferentes. Por ejemplo los gases puede seguir la ecuación de estado de Van der Waals, pero uno con parámetros  $(a,b)$  y el otro con parámetros diferentes  $(a',b)'$  en el dominio de funcionamiento de las máquinas. En un ciclo dado y para una misma cantidad de calor  $Q_0$  absorbida del foco caliente, ¿habrá una máquina que produzca mas trabajo que otra?. En el primer dibujo vemos las dos máquinas en funcionamiento normal. La máquina de máximo rendimiento ( $RM$ ) genera una mayor cantidad de trabajo para una misma cantidad de calor absorbido :  $W_{rm} > W$ ; y cede una menor cantidad de calor al foco frío  $q_{rm} < q$ . En el segundo dibujo ponemos en funcionamiento inverso la máquina que no da el máximo rendimiento. Por tanto, para un ciclo de las dos máquinas, podemos tomar de  $RM$  el trabajo  $W$  y hacer funcionar la otra máquina al revés. Como resultado tendremos que el foco  $T_c$  habrá cedido tanto calor como absorbe manteniendo su temperatura, de modo que su estado físico no cambia. El foco  $T_f$  pierde

una cantidad neta de calor de valor  $q - q_{rm}$  y hay un excedente de trabajo  $W^* = W_{rm} - W$ . De modo que el funcionamiento neto del sistema equivale lo representado en el tercer dibujo: una máquina resultante de funcionamiento cíclico que absorbe el calor  $q - q_{rm}$  de un único foco y produce el trabajo  $W^*$ .

$$\Delta U_{\text{resultante}} = \Delta U_{RM} + \Delta U_{\text{noRM}} = 0 = [Q_0 - q_{rm} - W_{rm}] + [-Q_0 + q + W] = q - q_{rm} - (W_{rm} - W) = 0$$

¿Tiene sentido Físico este resultado? Sabemos que los procesos de rozamiento pueden transformar íntegramente el trabajo en calor. Las experiencias de Joule muestran claramente este aspecto. Podemos imaginar nuestros focos térmicos habilitados con un dispositivo capaz de aceptar trabajo y transformarlo íntegramente en calor que se incorpora al foco, y esto resulta *físicamente indistinguible* del caso en que el calor sea transmitido por contacto con otro cuerpo. Por tanto, el resultado encontrado nos pone en disposición de transformar el trabajo  $W^*$  en calor sobre un foco a una temperatura  $T$  superior a la del foco  $T_f$ . En un ciclo de esta máquina, el único cambio físico que podemos constatar es el paso de calor de un foco frío a uno caliente. A medida que el número de ciclos aumenta, y no hay limitación de principio en esto, cada vez mas calor pasa del foco frío al caliente; siendo este el único cambio físico detectable al final de cada ciclo. No conocemos ningún fenómeno natural en el que, espontáneamente y sin otra ayuda, el calor pase de zonas de menor a zonas de mayor temperatura, aumentando espontánea y progresivamente en el tiempo esta diferencia. Lo mismo para el caso de corrientes de aire de zonas de menor a zonas de mayor presión, aumentando la diferencia de presión espontáneamente. Lo mismo para el caso de corrientes eléctricas de zonas de menor potencial a zonas de mayor potencial, aumentando la diferencia de potencial espontáneamente. El lector puede pensar que el hecho de que estos fenómenos no estén en nuestra experiencia física no significa que no puedan ocurrir. Sin embargo el gran numero de ejemplos en contra aconseja pensar que existe una buena razón para que esto no sea así, de modo que debemos aceptar que el resultado obtenido para la máquina combinada es *físicamente absurdo* y la hipótesis de partida debe considerarse falsa. Por tanto nuestra conclusión es la siguiente: *El rendimiento de una máquina de Carnot funcionando entre dos focos determinados es siempre el mismo independientemente del gas que utilicemos.*

#### *Cálculo del rendimiento de la máquina de Carnot*

Dado que el rendimiento de esta máquina es independiente del gas utilizado podemos tomar como referencia un gas ideal. Dado que conocemos tanto la ecuación de estado como la ecuación energética podremos calcular el valor del rendimiento. Por definición, el rendimiento  $\eta$  es la relación entre el trabajo producido y el calor absorbido del foco caliente en un ciclo de la máquina, por tanto ( $T_c$  se refiere al foco caliente y  $T_f$  al foco frío)

$$\Delta U = 0 = Q_{Tc} + Q_{Tf} - W$$

$$\eta = \frac{W}{Q_{Tc}} = \frac{Q_{Tc} + Q_{Tf}}{Q_{Tc}} = 1 + \frac{Q_{Tc}}{Q_{Tf}}$$

por tanto para calcular el rendimiento basta con calcular el calor intercambiado con los focos en las fases isotermas del ciclo. Dado que la energía interna de un gas ideal solo depende de la temperatura, en un proceso isoterma no puede variar, de modo que el calor y el trabajo son iguales :  $\Delta U=0 = Q-W$  ;  $Q= W$ . El trabajo asociado a un proceso isoterma cuasiestático en un gas ideal es

$$W = \int_A^B p dV = \int_A^B \frac{NkT}{V} dV = NkT \ln \left( \frac{V_B}{V_A} \right)$$

y por tanto, dado que  $V_4 < V_3$

$$\eta = 1 + \frac{Q_{Tf}}{Q_{Tc}} = 1 + \frac{T_f \ln \left( \frac{V_4}{V_3} \right)}{T_c \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right)} = 1 - \frac{T_f \ln \left( \frac{V_3}{V_4} \right)}{T_c \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right)}$$

note ahora el lector que los estados del gas  $(T_c, V_1)$  y  $(T_f, V_4)$  están conectados por una curva de proceso adiabático en el diagrama  $PV$  anterior y análogamente los estados  $(T_c, V_2)$  y  $(T_f, V_3)$ . Aplicando la ecuación de las adiabáticas de un gas ideal tenemos

$$pV^\gamma = cte \Rightarrow \frac{NkT}{V} V^\gamma = cte \Rightarrow TV^{\gamma-1} = cte'$$

$$T_c V_1^{\gamma-1} = T_f V_4^{\gamma-1} ; T_c V_2^{\gamma-1} = T_f V_3^{\gamma-1} \Rightarrow \frac{V_3}{V_4} = \frac{V_2}{V_1}$$

y por tanto el rendimiento es

$$\eta = 1 - \frac{T_f}{T_c} = \frac{T_c - T_f}{T_c}$$

Según el teorema de Carnot este rendimiento es máximo cuando las temperaturas del gas y de los focos son las mismas en los tramos isotermos

$$\eta_{\max imo} = \frac{T_c^{foco} - T_f^{foco}}{T_c^{foco}} ; T_c = T_c^{foco} ; T_f = T_f^{foco}$$

y cualquier máquina de Carnot sea cual sea el gas utilizado, siga o no las leyes del gas ideal, verifica este rendimiento máximo. Vemos que el rendimiento obtenido solo depende de las temperaturas de los focos entre los que opera la máquina. Si hubiésemos utilizado un gas que sigue la ecuación de Van der Waals necesitaríamos también conocer la ecuación energética del gas, que en general no será la del gas ideal. En todo caso el teorema de Carnot exige, en base al 2º principio de la termodinámica, que el rendimiento obtenido no dependa de los parámetros  $a, b$  u otros característicos del gas, sino solamente de las temperaturas de los focos y tal como hemos calculado en la expresión anterior.

### Generalización de resultados

“Allá donde exista una diferencia de temperatura, en todo lugar donde se pueda restablecer el equilibrio del calórico, se puede dar lugar a la producción de potencia motriz. El vapor de agua es un medio para realizar esta potencia, aunque no es el único: todos los cuerpos de la naturaleza pueden utilizarse

para esa función; todos son susceptibles de cambiar su volumen, de realizar contracciones y dilataciones sucesivas por situaciones alternativas de calor y frío; todos son capaces de vencer en sus cambios de volumen fuerzas externas y realizar un trabajo. Un cuerpo sólido, una barra metálica, por ejemplo, calentada y enfriada alternativamente aumenta y disminuye su longitud y puede mover cuerpos fijados en sus extremos. Un líquido calentado y enfriado alternativamente aumenta y disminuye su volumen y puede vencer obstáculos, mas o menos grandes, opuestos a su dilatación....”

*(Sadi Carnot – Reflexiones sobre la potencia motriz del fuego)*

Según lo anterior, podemos pensar en máquinas de Carnot, reversibles y de rendimiento máximo por tanto, cuya sustancia sea una barra metálica o algún fluido que intercambie calor con los dos focos y realice trabajo por dilatación/contracción térmica. La dilatación de líquidos como alcohol o mercurio es la base del funcionamiento de los termómetros clásicos. En el antiguo trabajo de forjador de hierro, los martillazos sobre el hierro al rojo, u otro metal o aleación, a la vez que lo moldean, mantienen la temperatura del metal o aleación por compresión, contrarrestando en parte la pérdida de calor por radiación; de forma similar al aumento de temperatura en un gas por compresión.

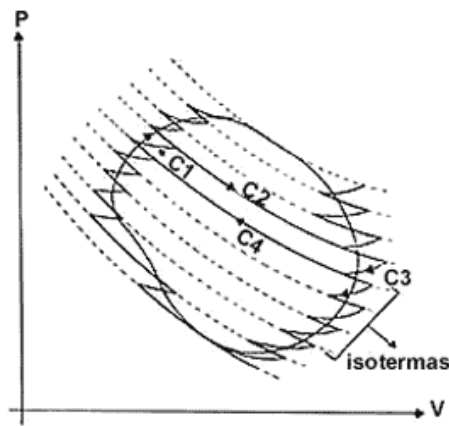
Sin embargo el segundo principio es tan ambicioso como el primero y pretende extender los resultados de la máquina de Carnot sobre cualquier sistema físico. Para ello debemos establecer una serie de generalizaciones:

1-Generalización del concepto de trabajo. Se introducen los conceptos de fuerza generalizada y desplazamiento generalizado. Existen desplazamientos generalizados de naturaleza geométrica, como los asociados a la presión, la fuerza elástica, la tensión superficial en un líquido, la torsión de un alambre. Pero existen otros desplazamientos no geométricos: En una pila o condensador eléctrico la diferencia de potencial es una fuerza generalizada y el desplazamiento correspondiente es la cantidad de carga; en procesos de polarización eléctrica de materiales el campo eléctrico es una fuerza generalizada a la que corresponde la polarización eléctrica como desplazamiento. El campo magnético es una fuerza generalizada a la que corresponde la magnetización como desplazamiento generalizado en los procesos de magnetización de materiales.

2-La existencia general de procesos reversibles requiere que todo sistema físico tenga una ecuación de estado para describir el equilibrio termodinámico del sistema que debe incluir la Temperatura además de las fuerzas y desplazamientos generalizados correspondientes a las formas de trabajo utilizadas por el sistema. Los intercambios de calor de un proceso reversible se deben a las expansiones y compresiones realizadas por/sobre el sistema; o en general a los desplazamientos generalizados correspondientes a las distintas formas de trabajo con que puede interactuar el sistema. Estos cambios en el sistema modificarán su temperatura según la ecuación de estado y controlarán el flujo reversible de calor del sistema.

Entropía

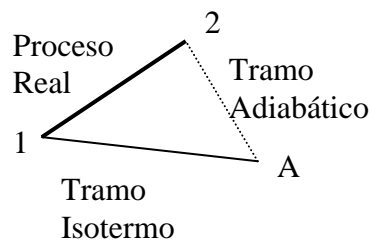
Hemos introducido el concepto de proceso reversible en el contexto de la



máquina, pero podemos pensar en una generalización. Un proceso genérico es reversible si es cuasiestático, y por tanto sin rozamientos, y el intercambio de calor del sistema con el exterior se realiza en condiciones de equilibrio térmico entre el sistema y el exterior. Cualquier proceso reversible es cuasiestático, pero lo contrario no es cierto en general. Cualquier línea dibujada en un diagrama PV corresponde a un proceso cuasiestático y puede ser reversible o no dependiendo de cómo se realice el intercambio de calor en el proceso.

Para el caso de un proceso cíclico cualquiera, representado por medio de un lazo cerrado en el diagrama PV, podemos realizar una versión reversible descomponiendo, en el sentido del análisis matemático, cada cambio de estado del proceso en función de transformaciones isotérmicas y adiabáticas asociadas a ciclos de Carnot elementales.

Inicialmente vamos a dejar de lado la reversibilidad y veremos solamente el análisis matemático que describe un proceso elemental cualquiera en función de componentes isotermas y adiabáticas. La imagen anterior representa un ciclo cerrado y la aproximación al mismo a base de tramos de isotermas y de adiabáticas. De esta forma se aproxima la curva del proceso mediante un línea en diente de sierra. Aumentando el número de adiabáticas e isotermas las diferencias entre el proceso aproximado y el proceso real disminuyen tanto como queramos. En el límite, cada cambio de estado elemental del proceso real se produce a una temperatura determinada que es la temperatura del tramo isoterma correspondiente.



La imagen adjunta representa la relación entre un cambio de estado elemental del proceso real y un cambio de estado del proceso aproximado

$$dU_{1-2}^{real} = dU_{1-A}^{isoterma} + dU_{A-2}^{adiabatico} \Rightarrow$$

$$dQ_{1-2}^{real} - dW_{1-2}^{real} = dQ_{1-A}^{isoterma} - dW_{1-A}^{isoterma} - dW_{A-2}^{adiabatico}$$

El trabajo que aparece en esta expresión se calcula geoméricamente en el diagrama PV como el área correspondiente, de modo que se verifica

$$dW_{1-2}^{real} + dW_{2-A}^{adiabatico} + dW_{A-1}^{isoterma} = \text{Área del triángulo } 1-2-A$$

donde el triángulo es el formado por los tres tramos del dibujo anterior. A medida que el número de tramos de la aproximación aumenta el área de este triángulo tiende a anularse, siendo una diferencial de orden superior al primero al ser proporcional al producto de dos diferenciales, de modo que en el límite

$$dW_{1-2}^{real} + dW_{2-A}^{adiabatico} + dW_{A-1}^{isotermo} = 0$$

y por tanto, dado que en el tramo adiabático, por definición, no hay intercambio de energía en forma de calor

$$dQ_{1-2}^{real} = dQ_{1-A}^{isotermo}$$

tenemos que el intercambio de calor del proceso real equivale al intercambio de calor del tramo isotermo de la aproximación. Volviendo al dibujo inicial, para el ciclo formado por las curvas  $C1, C2, C3, C4$  asociadas a la aproximación, según el teorema de Carnot tenemos

$$1 - \frac{T_3^{foco}}{T_1^{foco}} \geq 1 + \frac{dQ_3}{dQ_1} \Rightarrow \frac{dQ_1}{T_1^{foco}} + \frac{dQ_3}{T_3^{foco}} \leq 0$$

donde suponemos que  $T1 > T3$  y los calores positivos. La expresión anterior es una ecuación si los calores involucrados se intercambian con agentes externos al sistema en condiciones de equilibrio térmico, en cuyo caso las temperatura del foco y del sistema coinciden y el ciclo  $C1, C2, C3, C4$  es reversible. Si el proceso real también cumple esta condición de equilibrio térmico con el exterior en cada intercambio elemental de calor, entonces también es un proceso reversible. Si sumamos el resultado anterior para todos los ciclos similares tenemos un sumatorio indexado por cada tramo  $i$  de proceso cíclico real

$$\lim_{i \rightarrow \infty} \left[ \sum_i \frac{dQ_i}{T_i^{foco}} \right] = \oint \frac{dQ}{T^{foco}} \leq 0$$

con igualdad y  $T^{foco} = T = T^{sistema}$  en caso de un proceso reversible.

El caso de proceso cíclico reversible tiene consecuencias matemáticas y físicas relevantes. Podemos expresar el calor utilizando el primer principio, para el caso de un gas, de esta forma

$$\oint_{reversible} \frac{dQ}{T} = \oint_{reversible} \frac{dU}{T} + \frac{p}{T} dV = \oint_{reversible} \left( \frac{1}{T}, \frac{p}{T} \right) \bullet (dU, dV) = 0$$

en la última expresión hemos utilizado el producto escalar sobre dos vectores introducidos formalmente. De esta forma el lector puede apreciar la similitud del resultado obtenido con la propiedad mecánica de las fuerzas que derivan de un gradiente

$$\int_{\text{Área}(A)} \bar{\nabla} \times \bar{F} \bullet d\bar{A} = \oint_{\text{línea}} \bar{F} \bullet d\bar{r} = 0 \Rightarrow \bar{F}(x, y, z) = -\bar{\nabla}V(x, y, z)$$

para estas fuerzas, como la de la gravedad de Newton, la integral anterior asociada a un camino cerrado en el espacio geométrico se anula siempre. Matemáticamente esto supone la existencia de una función potencial  $V$  en las mismas coordenadas que  $F$  de modo que  $F$  es el gradiente de  $V$ . Podemos



aplicar la misma lógica en nuestro caso y afirmar que existe una función  $S$  de las coordenadas independientes  $(U, V)$  que verifica

$$\left( \frac{1}{T}, \frac{p}{T} \right) = \left( \frac{\partial S}{\partial U} \Big|_V, \frac{\partial S}{\partial V} \Big|_U \right) \Rightarrow dS = \frac{\partial S}{\partial U} \Big|_V dU + \frac{\partial S}{\partial V} \Big|_U dV = \frac{dU}{T} + \frac{p}{T} dV$$

La magnitud  $S$ , llamada *entropía*, se presenta como una *función de estado*, es decir, se puede expresar en función de los parámetros independientes del sistema; que admiten varias elecciones, no solo  $U$  y  $V$ . Para un incremento finito de la entropía en un proceso se verifica

$$\Delta S_1^2 = \int_1^2 \frac{dQ}{T} \Big|_{\text{reversible}}$$

en principio siempre podemos obtener la versión reversible de cualquier proceso y por tanto la expresión anterior nos ofrece una medida del cambio de entropía. Note el lector que en la expresión anterior la variación de entropía en un proceso se mide por medio del intercambio de calor en un proceso reversible; pero básicamente la entropía no depende de que el proceso considerado sea reversible o no. *La entropía solo depende del estado del sistema.* De la misma forma la expresión  $TdS = dU + pdV$  siendo  $T$  la temperatura del sistema es válida para la versión reversible de un proceso elemental arbitrario, pero dado que suponemos que esta versión reversible siempre existe y dado que la expresión solamente utiliza variables de estado del sistema debemos asumir que es válida para *cualquier cambio de estado cuasiestático elemental del sistema*, sea este debido a un proceso reversible o irreversible. Por tanto  $TdS$  representa el calor  $\delta Q$  intercambiado en un proceso cuasiestático elemental.

Por otra parte, el rotacional correspondiente también debe anularse en el “espacio termodinámico” representado en el diagrama  $U$ - $V$  y por tanto, las derivadas parciales deben cumplir lo siguiente

$$\frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} = \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial U} \Rightarrow \frac{\partial(1/T)}{\partial V} \Big|_U = \frac{\partial(p/T)}{\partial U} \Big|_V$$

### Significado Físico de la Entropía

Para procesos reversibles, la entropía se presenta como el desplazamiento generalizado asociado a la Temperatura, de modo que  $TdS$  es la transferencia de energía en forma de calor entre el sistema y su medio-ambiente. El volumen de un gas, la longitud de un hilo elástico, la superficie de una membrana son desplazamientos generalizados fácilmente visibles debido a su carácter geométrico. También existen otros casos de desplazamientos no geométricos como la polarización y la magnetización de un material. La visualización de estos desplazamientos depende de una teoría sobre la estructura electromagnética interna de la materia. Podemos intuir que la entropía es un

desplazamiento que se encuentra en este segundo grupo : *la entropía es un desplazamiento generalizado no geométrico que depende de la naturaleza atómica de la materia y como tal desplazamiento generalizado debe considerarse una magnitud extensiva*. Para avanzar en el significado físico de la entropía debemos analizar su comportamiento de casos sencillos.

### 1-Máquina Reversible de Carnot.

En un ciclo de la máquina, la entropía de la máquina vuelve al mismo valor inicial. Por otra parte la variación de entropía de los focos es  $Q_1/T_1 + Q_2/T_2 = 0$ . Dado que se trata de una *magnitud extensiva* debemos calcular la variación total de entropía como la suma de la variación de entropía del sistema mas la variación de entropía de los alrededores tenemos

$$\Delta S_{total} = \Delta S_{sistema} + \Delta S_{alrededores} = 0 + \frac{Q_f}{T_f} + \frac{Q_c}{T_c} = 0$$

podemos ampliar este resultado fácilmente para el caso de cualquier ciclo reversible: En un ciclo reversible la entropía total no se modifica. Para el caso de un proceso reversible no cíclico tenemos

$$\Delta S_{total} = \Delta S_{sistema} + \Delta S_{alrededores} = \int_1^2 \frac{dQ}{T_{sistema}} \Big|_{reversible} + \int_1^2 \frac{-dQ}{T_{alrededores}} \Big|_{reversible} = 0$$

y dado que en un proceso reversible la temperatura del sistema siempre coincide con la de los alrededores tenemos que en cualquier proceso reversible, sea cíclico o no, la entropía total se conserva.

### 2-Transmisión de calor por contacto con un foco a temperatura $T_0$

Tenemos un recipiente con agua a temperatura  $T_1$  y lo ponemos en contacto con el foco hasta que las temperaturas se equilibran a  $T_0$ . Suponemos el proceso de calentamiento cuasiestático, de modo que en cada instante del proceso existe una temperatura bien definida en todo el agua. Esto se puede conseguir removiendo ligeramente el agua cada cierto tiempo. En un diagrama  $T$ - $V$  el agua seguirá una línea cuasiestática de estados que tendrá también su versión reversible que nos permite una medida del cambio de entropía del agua. Por otro lado el foco, aplicando la misma aproximación cuasiestática al foco, este experimentará un cambio de entropía  $Q/T_0$ , donde  $Q$  es el calor cedido al agua. Este calor se calcula según la teoría del calórico como  $Q=mc(T_1-T_0)$  de modo que el cambio total de entropía es

$$\Delta S_{total} = \Delta S_{agua} + \Delta S_{foco} = \int_1^0 \frac{mcdT_{agua}}{T_{agua}} \Big|_{reversible} + mc \frac{T_1 - T_0}{T_0} = 0 = mc \left[ \ln \left( \frac{T_0}{T_1} \right) + \frac{T_1}{T_0} - 1 \right]$$

donde  $c$  es la capacidad calorífica del agua. Matemáticamente puede demostrarse que este valor de  $\Delta S_{total}$  es siempre positivo; de modo que el calentamiento o enfriamiento de un cuerpo por parte de un foco siempre

supone un aumento en la entropía total. Eliminando el término de entropía asociada al foco el cálculo es también aplicable al caso de calentamiento por rozamiento de un cuerpo, debido al principio de equivalencia entre trabajo y calor

$$\Delta S_{total} = \Delta S_{agua} = mc \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right)$$

como la temperatura final  $T_2$  es mayor que la inicial  $T_1$ , el aumento de entropía es positivo.

### 3-Transmisión de calor entre dos cuerpos

Dos cuerpos a distinta temperatura se ponen en contacto en el calorímetro y llegan a la temperatura de equilibrio

$$T_f = \frac{m_1 c_1 T_1 + m_2 c_2 T_2}{m_1 c_1 + m_2 c_2}$$

el proceso es equivalente a poner en contacto los dos cuerpos con un foco a temperatura  $T_f$  hasta que se alcance el equilibrio térmico. El foco recibirá y cederá la misma cantidad de calor de modo que no ve modificada su entropía y el cambio total de entropía es la suma correspondiente a los dos cuerpos

$$\Delta S_{total} = \Delta S_{cuerpo1} + \Delta S_{cuerpo2} = \int_1^{T_f} \frac{m_1 c_1 dT_1}{T_1} \Big|_{reversible} + \int_2^{T_f} \frac{m_2 c_2 dT_2}{T_2} \Big|_{reversible}$$

simplificando para el caso de dos masas iguales del mismo material tenemos

$$\Delta S_{total} = mc \ln \left( \frac{(T_1 + T_2)^2}{T_1 T_2} \right)$$

expresión que es siempre positiva. Se puede demostrar también matemáticamente que la expresión general es siempre positiva.

### 4-Expansión espontánea de un gas

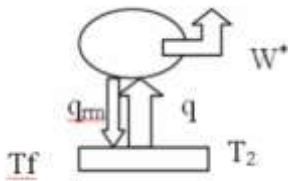
Retomamos la experiencia de expansión de un gas contra el vacío que vimos en la sección sobre experiencias con gases. El proceso parte de un estado inicial del gas  $p_1-V_1$  y llega a un estado final  $p_2-V_2$  y para el caso del gas ideal las temperaturas del estado inicial y del estado final es la misma  $T_0$ . Por tanto para el cálculo del cambio de entropía del gas podemos imaginar un proceso isoterma cuasiestático y reversible que conecte el estado inicial y el estado final. En un proceso isoterma la energía interna del gas ideal no cambia y por tanto el calor absorbido y el trabajo realizado por el sistema son equivalentes  $\Delta U=0=Q-W$  ;  $W = Q$ . De esta forma podemos calcular el calor a partir del trabajo que es el área subtendida por la curva del proceso en el diagrama  $P-V$ . En un proceso reversible el aumento de volumen supone una absorción de

calor. En cuanto a los alrededores, ya que no hay intercambio de calor se anula la contribución de los alrededores al cambio total de entropía y por tanto

$$\Delta S_{total} = \Delta S_{gas} = \frac{Q}{T_0} = \frac{1}{T_0} \int_1^2 p dV = \frac{1}{T_0} \int_1^2 \frac{NkT_0}{V} dV = Nk \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right)$$

dado que  $V_2 > V_1$  pues es tendencia natural de los gases ocupar todo el volumen disponible, resulta que el cambio total de entropía es, nuevamente, positivo.

### 5-Máquina resultante del Teorema de Carnot.



En el Teorema de Carnot llegamos a una máquina térmica cíclica reversible que realiza trabajo tomando calor de un solo foco. En un ciclo, la entropía de la máquina no cambiará y el foco disminuirá la suya de modo que el cambio total de entropía será

$$\Delta S_{total} = -\frac{q - q_{rm}}{T_0}$$

que es un valor negativo. Recuerde el lector que esta máquina la hemos supuesto físicamente imposible. Sin embargo el funcionamiento inverso de la máquina equivale a un proceso de rozamiento en que se transforma íntegramente trabajo en calor y es físicamente posible como demuestran las experiencias de Joule sobre el equivalente mecánico del calor. Como ya hemos visto, los procesos de rozamiento suponen un aumento de la entropía total.

De los casos vistos podemos extraer las siguientes conclusiones que se consideran generales

1-En un proceso reversible la entropía total, formada por la del sistema en estudio y la de los alrededores que interaccionan energéticamente se conserva.

2-En procesos irreversibles, bien por salto térmico, salto de presión, rozamientos e.t.c, *la entropía total no se conserva sino que siempre aumenta*. Los procesos irreversibles *crean* entropía.

3-Los procesos que supongan una disminución de la entropía total son físicamente imposibles. Esto representa el hecho de que no conocemos ningún fenómeno natural en el que, espontáneamente y sin otra ayuda, el calor pase de zonas de menor a zonas de mayor temperatura, aumentando espontáneamente la diferencia de temperatura. Lo mismo para el caso de corrientes de aire de zonas de menor a zonas de mayor presión, aumentando la diferencia de presión espontáneamente. Lo mismo para el caso de corrientes eléctricas de zonas de menor potencial a zonas de mayor potencial, aumentando la diferencia de potencial espontáneamente.

Por tanto en el conjunto de procesos físicos posibles, es decir, en el universo, la entropía, una vez creada, no puede ser destruida y solo puede crecer.

Tomemos el siguiente caso : un niño pega una patada a un balón. Sin entrar en el mecanismo biológico por el que se desarrolla la fuerza, al golpear el balón se produce una deformación elástica en el balón a la vez que aumenta su velocidad. Parte de la energía suministrada al balón se va a quedar oscilando elásticamente y acabará transformándose en calor. También el balón acabara parándose por rozamiento con el suelo. Estos rozamientos internos o externos son procesos irreversibles. Si queremos invertir estas transformaciones y transformar el calor generado por rozamiento en trabajo necesitamos una máquina térmica. Pero la máquina térmica necesita un salto térmico para producir trabajo, es decir, parte del calor siempre debe acabar en un foco a menor temperatura. De esta forma, aunque la energía se conserva, la forma de energía que llamamos trabajo mecánico, asociado al movimiento de objetos macroscópicos, resulta ser irrecuperable a partir de calor. El aumento de entropía es una medida de esta pérdida irreversible de trabajo mecánico macroscópico útil para el ser humano.

**CONSECUENCIAS MATEMÁTICAS DEL PRIMER Y SEGUNDO PRINCIPIO.**

Un sistema simple, como un gas, tiene las siguientes magnitudes físicas:

Energía Interna	U
Entropía	S
Volumen	V
Temperatura	T
Presión	p
Nº de partículas	N

Por otra parte sabemos que en una gas, para un número de partículas N fijo, solamente hay 2 variables que podemos manejar de modo independiente, siendo el resto dependientes. La relación fundamental encontrada en la sección anterior viene a confirmar esto

$$dU = TdS - pdV$$

La diferencial anterior se expresa en términos de las modificaciones independientes de dos variables de carácter extensivo que representan los *desplazamientos generalizados del sistema*:  $U(S,V)$ :  $p(S,V)$  : $T(p,V)$ . Otra alternativa es utilizar como variables independientes las *fuerzas generalizadas del sistema*, con lo que tendríamos las tres relaciones:  $U(T,p)$  :  $V(T,p)$  :  $S(T,p)$ . Estos dos conjuntos de variables siempre son variables independientes válidas para cualquier tipo de sistema termodinámico, con un número arbitrario de fuerzas y desplazamientos generalizados.

En esta sección vamos a manejar extensamente las derivadas parciales, de modo que es buen momento para recordar una serie de reglas generales:

1-Regla de la derivada implícita (ver apéndice matemático) para las variables p,V,T en un sistema de dos variables independientes

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

2-Regla de la derivada parcial inversa. Supone la existencia de funciones inversas (ejemplo)

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

3-Regla del cambio de variable en la derivada parcial (ejemplo)

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

4-Regla de las derivadas cruzadas iguales de una expresión diferencial exacta, es decir, de la diferencial de una función de estado (ejemplo)

$$dU = TdS - pdV + \mu dN \Rightarrow \left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_{S,N} = - \left. \frac{\partial p}{\partial S} \right|_{V,N} ; \left. \frac{\partial p}{\partial N} \right|_{S,V} = - \left. \frac{\partial \mu}{\partial V} \right|_{S,N} ; \dots$$

5-Utilización de Jacobianos, aunque esto no se utilizará en esta sección se trata de un concepto relevante. Se utilizará mas adelante, en la sección sobre estabilidad termodinámica y se explica su fundamento en el apéndice matemático.

Veremos que la introducción de la entropía supone relacionar la ecuación de estado mas estrechamente con los conceptos que hemos venido desarrollando.

*Relación entre la ecuación de estado y la ecuación energética de un gas*

Tomamos la alternativa  $U(T,V) : p(T,V) : S(T,V)$ . Utilizando estas variables independientes podemos expresar la ecuación fundamental de este modo

$$dS = \frac{1}{T}(dU + pdV) = \frac{1}{T} \left[ \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V dT + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T dV + pdV \right] \Rightarrow$$

$$dS = \frac{1}{T} \left[ \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V dT + \left( \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T + p \right) dV \right]$$

dado que S es función de estado, la integral de ciclo de  $dS$  debe anularse siempre y por tanto las derivadas cruzadas de la expresión anterior deben ser iguales

$$\frac{\partial}{\partial V} \left[ \frac{1}{T} \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V \right]_T = \frac{\partial}{\partial T} \left[ \frac{1}{T} \left( \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T + p \right) \right]_V$$

realizando las operaciones, teniendo en cuenta que la variable T se comporta como una constante respecto de las derivadas parciales (a T constante) sobre la variable V tenemos

$$\boxed{\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T + p = T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V}$$

y por tanto el calor latente de un gas a temperatura constante (término izquierdo de la igualdad) puede calcularse explícitamente a partir de la ecuación de estado del gas. Utilizando la regla del cambio de variable en la derivada parcial se puede encontrar el resultado correspondiente para  $(\partial U/\partial p)_T$ . Integrando la expresión anterior podemos obtener la expresión para la ecuación energética del gas. Si aplicamos esto a la ecuación de Van der Waals obtenemos

$$\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T = \frac{N^2 a}{V^2} \Rightarrow dU = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V dT + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T dV = C_v dT + \frac{N^2 a}{V^2} dV$$

Para integrar la ecuación anterior debemos conocer el valor de la capacidad calorífica a volumen constante  $C_v$ , que en general dependerá de la temperatura y el volumen. Pero para un gas que siga la ecuación de Van de Waals veremos mas adelante que  $C_v$  no depende del volumen, de modo que tenemos

$$\Delta U = \int_{T_0}^{T_1} C_v(T) dT - N^2 a \left( \frac{1}{V} - \frac{1}{V_0} \right)$$

El comportamiento de  $C_v$  en el calentamiento de gases reales depende de la activación de los distintos grados de libertad posibles en sus moléculas. A bajas temperaturas puede que solo estén activos los tres grados de libertad del gas ideal asociados al movimiento del centro de masas de las moléculas, pero a medida que aumenta la temperatura pueden activarse, dependiendo de la estructura molecular, los grados de libertad moleculares internos; de modo que para un mismo incremento de  $U$ , a mas grados de libertad supone un menor aumento de temperatura, es decir  $C_v$  se hace mayor. Por otro lado, existen alternativas a la ecuación VDW (ec. De Cláuisus, ec.de Berthelot) en las que el parámetro "a" depende inversamente de la temperatura.

#### *Relación entre la ecuación de estado y la entropía. Aplicación al efecto Joule-Thomson*

De la relación obtenida en la sección anterior

$$dS = \frac{1}{T} \left[ \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V dT + \left( \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T + p \right) dV \right]$$

para una modificación de la presión  $dp$  a Temperatura constante tenemos, recuperando resultados anteriores

$$\left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_T = \frac{1}{T} \left( \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T + p \right) \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T = \frac{1}{T} \left( T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V \right) \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T = - \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p \Rightarrow$$

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

de modo que si conocemos la ecuación de estado queda determinada una de las derivadas de la entropía. Utilizando la regla del cambio de variable en la derivada parcial se puede encontrar el resultado correspondiente para  $(\partial S/\partial V)_T$ . Podemos aplicar lo anterior al cálculo del coeficiente  $\mu$  del efecto Joule-Thomson que dejamos incompleto

$$\mu = \left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_H = - \frac{\left. \frac{\partial Q}{\partial p} \right|_T + V}{C_p} = - \frac{T \left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_T + V}{C_p} = \frac{V}{C_p} \left( T \left. \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p - 1 \right) = \frac{V}{C_p} (T\alpha - 1)$$

vemos que el punto de inversión del efecto está determinado por  $T\alpha=1$ , con  $\alpha$  el coeficiente de dilatación cúbica del gas, y este punto de inversión puede calcularse a partir de la ecuación de estado del gas. La ecuación de estado de un gas ideal produce  $\mu=0$ , tal como se apuntó en la presentación inicial del efecto Joule-Thomson.

*Calores específicos relacionados por la ecuación de estado y la velocidad del sonido.*

En la sección sobre el primer principio obtuvimos la siguiente relación entre los calores específicos a presión y a volumen constante

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

el paréntesis podemos sustituirlo inmediatamente aplicando resultados anteriores y obtener la *ecuación de Mayer*

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

de modo que la diferencia de calores específicos solo depende de la ecuación de estado. Este resultado se puede aplicar también al caso de la ecuación de un proceso politrópico de índice  $n$

$$n = \left. \frac{C_p - C}{C_v - C} \right|_{p(V)} = kV \left. \frac{dp}{dV} \right|_{p(V)} = \left. \frac{C_p - C_v + C_v - C}{C_v - C} \right|_{p(V)} = 1 + \left. \frac{T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p}{C_v - C} \right|_{p(V)}$$

Retomando la expresión

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

si hacemos la derivada parcial respecto a la *Temperatura* con *Volumen* constante tenemos, dado que las derivadas cruzadas de  $U$  son iguales



$$\frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial U}{\partial V} \Big|_T \right)_V + \frac{\partial p}{\partial T} \Big|_V = \frac{\partial p}{\partial T} \Big|_V + T \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \Big|_V = \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \Big|_V \right)_T$$

y dado que  $(\partial U/\partial T)_V$  es la capacidad calorífica a volumen constante  $C_V$

$$\boxed{\begin{aligned} C_V &= \frac{\partial U}{\partial T} \Big|_V \\ T \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \Big|_V &= \frac{\partial C_V}{\partial V} \Big|_T \end{aligned}}$$

que permite calcular una de las derivadas de la capacidad calorífica a volumen constante utilizando la ecuación de estado. Utilizando la regla del cambio de variable en la derivada parcial se puede encontrar el resultado correspondiente para  $(\partial C_V/\partial p)_T$ . Para un gas de Van der Waals las derivadas anteriores son nulas.

Al tratar sobre el efecto Joule-Thomson se introdujo la magnitud entalpía :  $H = U + PV$ . Con esta definición se trata de una función de estado que tiene las mismas propiedades matemáticas que el resto de funciones de estado que hemos visto. Una modificación elemental de entalpía vale

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

si representamos el resultado en las variables  $T, p$

$$dH = TdS + Vdp = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \Big|_p dT + \frac{\partial S}{\partial p} \Big|_T dp \right) + Vdp = T \frac{\partial S}{\partial T} \Big|_p dT + \left( T \frac{\partial S}{\partial p} \Big|_T + V \right) dp$$

igualando las derivadas cruzadas

$$\frac{\partial}{\partial p} \left( T \frac{\partial S}{\partial T} \Big|_p \right)_T = \frac{\partial}{\partial T} \left( T \frac{\partial S}{\partial p} \Big|_T \right)_p + \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_p$$

para un proceso reversible a presión constante  $T(\partial S/\partial T)_p$  es la capacidad calorífica a presión constante  $C_p$  y antes hemos encontrado la relación  $(\partial S/\partial p)_T = -(\partial V/\partial T)_p$  de modo que tenemos

$$\boxed{\begin{aligned} C_p &= T \frac{\partial S}{\partial T} \Big|_p \\ \frac{\partial C_p}{\partial p} \Big|_T &= - \frac{\partial}{\partial T} \left( T \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_p \right)_p + \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_p = -T \frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \Big|_p \end{aligned}}$$

que permite calcular una de las derivadas de la capacidad calorífica a presión constante utilizando solamente la ecuación de estado. Utilizando la regla del cambio de variable en la derivada parcial se puede encontrar el resultado correspondiente para  $(\partial C_p/\partial V)_T$ .

Podemos hacer un análisis para la entalpía  $H$  similar al hecho con  $U$ ; expresando la variación elemental de entropía en función de la variación elemental de entalpía para las variables  $p, T$  de esta forma:

$$dS = \frac{1}{T}(dH - Vdp) = \frac{1}{T} \left[ \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_p dT + \left( \left. \frac{\partial H}{\partial p} \right|_T - V \right) dp \right]$$

igualando las derivadas cruzadas llegamos a

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

Utilizando la regla del cambio de variable en la derivada parcial se puede encontrar el resultado correspondiente para  $(\partial H/\partial V)_T$ . Reuniendo los resultados para la energía interna y para la entalpía tenemos, dado que, a presión constante es  $C_p = T(\partial S/\partial T)_p = (\partial H/\partial T)_p$

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

$$dS = \frac{1}{T} \left[ C_v dT + T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_v dV \right]; dS = \frac{1}{T} \left[ C_p dT - T \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p dp \right]$$

en un proceso adiabático  $dS=0$  y por tanto, recordando la regla de la derivada implícita:

$$\frac{C_p}{C_v} = - \frac{\left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p \left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_s}{\left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_v}; \frac{\left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_v} + \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p = 0 \Rightarrow$$

$$\boxed{\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T \left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_s}$$

Esta misma ecuación se obtiene directamente del resultado obtenido para procesos *politrópicos* cuando vimos el *primer principio*; aplicado para un proceso adiabático ( $C=0$ ) reversible que implica  $S=\text{constante}$ . La ecuación de estado no permite calcular totalmente la ecuación anterior debido a la presencia de la derivada a entropía constante. Sin embargo el cociente de calores específicos  $\gamma$ , puede conocerse a partir de medidas de la velocidad del sonido en una sustancia, pues las compresiones y expansiones de la sustancia asociadas al movimiento de la onda tienen un carácter adiabático y la velocidad del sonido  $c$  sigue la fórmula ( $\rho$  es la densidad):

$$\boxed{c = \sqrt{\frac{1}{\rho k_s}} = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho k}}; k_s = - \frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_s, k = - \frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T}$$

de modo que a partir de la medida de la velocidad del sonido se puede calcular  $k_s$  y utilizando la ecuación de estado calcular  $\gamma$ , es decir, el cociente de calores específicos. Dado que hemos obtenido otra ecuación para la diferencia de estos mismos calores específicos en función de la ecuación de estado, podemos de esta forma calcular estos calores específicos individualmente.

*Ecuación de Euler de la Energía Interna. Ecuación de Gibbs-Duhem.*

En la sección sobre la ecuación energética de un gas hablamos sobre el carácter extensivo de la energía interna. Esto significa que podemos dividir un sistema en partes de modo que cada una de ellas conserve el mismo valor de las variables intensivas, como Temperatura, presión, densidad, campo magnético...mientras que las variables extensivas como Número de partículas, Masa, Volumen, Energía Interna, Entropía, Magnetización....experimentarán la modificación proporcional correspondiente.

Quede advertido el lector que se hará un desarrollo teórico aparentemente correcto, pero que concluirá en un error físico del que podremos aprender una valiosa lección. En lo que sigue nos interesa representar la Energía Interna en función de variables independientes extensivas. Para el caso de un gas que no intercambia materia con el exterior y con un número constante  $N$  de partículas hemos utilizado la relación  $U(S,V)$  en el contexto del primer principio. Si dividimos el volumen de un gas en dos partes iguales, cada una de las partes tendrá la mitad de Energía, la mitad de Volumen y la mitad de Entropía:  $U(S,V)/2=U(S/2,V/2)$ . Podemos generalizar esta relación utilizando un parámetro  $\lambda$  genérico

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

Si, para unos valores fijos de  $S$  y  $V$ , variamos  $\lambda$  en la expresión anterior tenemos una función  $f(\lambda)$  con dos representaciones equivalentes

$$f(\lambda) = \lambda U(S,V)$$

$$f(\lambda) = U(\lambda S, \lambda V)$$

podemos calcular la derivada de  $f(\lambda)$  fácilmente en la primera representación y en la segunda debemos utilizar derivadas parciales y la regla de la cadena de derivadas. En todo caso la derivada, como límite matemático, debe ser independiente de la forma en que la calculemos y por tanto

$$\frac{df}{d\lambda} = U(S,V) = \left. \frac{\partial U}{\partial(\lambda S)} \right|_{\lambda V} \frac{\partial(\lambda S)}{\partial \lambda} + \left. \frac{\partial U}{\partial(\lambda V)} \right|_{\lambda S} \frac{\partial(\lambda V)}{\partial \lambda} = \left. \frac{\partial U}{\partial(\lambda S)} \right|_{\lambda V} S + \left. \frac{\partial U}{\partial(\lambda V)} \right|_{\lambda S} V$$

En este resultado hemos considerado  $\lambda$  variable y  $S, V$  constantes; sin embargo en el cálculo de los límites de las derivadas parciales que quedan es evidente que podemos hacer  $S_0, V_0$  constantes y variar  $\lambda$  o hacer  $\lambda_0$  constante y variar  $S, V$  de modo que las variaciones sean equivalentes  $(\Delta \lambda)S_0 = \lambda_0(\Delta S)$ ,  $(\Delta \lambda)V_0 = \lambda_0(\Delta V)$ ; en ambos casos el límite asociado a la derivada parcial debe ser el mismo. Si elegimos mantener  $\lambda$  constante tenemos

$$\lambda U(S, V) = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{\lambda V} S + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{\lambda S} V$$

la ecuación debe ser válida para cualquier valor de  $\lambda$ , en particular para  $\lambda=1$ , y recordando  $dU=TdS-pdV$  tenemos

$$U(S, V) = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_V S + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_S V = TS - pV$$

Según este resultado, si calculamos una variación elemental de la energía interna nos encontramos con esta consecuencia

$$dU = SdT + TdS - pdV - Vdp \Rightarrow SdT - Vdp = 0$$

Este resultado supone que un proceso a presión constante ( $dp=0$ ) debe ser también a temperatura constante ( $dT=0$ ), lo cual, como comportamiento físico general, es absurdo. El origen de este problema es que en la ecuación de Euler hemos considerado la expresión de la energía interna de forma incompleta como  $U(S, V)$  en vez de  $U(S, V, N)$ , es decir, debemos incluir el número de partículas  $N$  de la sustancia como variable independiente, y por tanto debemos considerar un sistema abierto que pueda intercambiar materia con el exterior. La expresión correcta de la ecuación de Euler para una sustancia pura es esta

$$U(S, V, N) = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V, T} S + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{S, T} V + \left. \frac{\partial U}{\partial N} \right|_{T, S} N = TS - pV + \mu N$$

Vemos que aparece un nuevo término energético  $\mu N$  que representa *energía química* ( $\mu$  es el *potencial químico*). No considerar este término es un error muy grave. El primer principio, considerando que el trabajo químico tiene como desplazamiento generalizado el número de partículas de la sustancia ( $dN$ ), será

$$dU(S, V, N) = TdS - pdV + \mu dN$$

y por tanto, haciendo la diferencial de la ecuación de Euler para la energía interna tenemos la *ecuación de Gibbs-Duhem* para una sustancia pura

$$dU = SdT + TdS - pdV - Vdp + \mu dN + Nd\mu \Rightarrow SdT - Vdp + Nd\mu = 0$$

El trabajo químico depende de variaciones en el número de partículas de cada componente químico. La aplicación del primer principio para una sustancia pura con un número de partículas constante ( $dN=0$ ) puede prescindir de la energía química. Sin embargo la ecuación de Gibbs-Duhem no depende de una variación del número de partículas  $dN$ , sino de una variación del potencial químico  $d\mu$ . Por tanto, independientemente de si el número de partículas es constante o no, la ecuación de Gibbs-Duhem necesita la presencia del potencial químico en su formulación; de lo contrario se convierte en una expresión matemática físicamente absurda. Además la ecuación nos dice que  $\mu$  no es una variable independiente sino que es una función intensiva de la

temperatura y la presión :  $\mu(T,p)$ . Por las mismas razones la ecuación de Euler de la energía interna de una sustancia pura debe incluir el potencial químico; es aquí donde podemos hacer un cálculo explícito del potencial químico (apéndice matemático). La ecuación anterior supone la necesidad termodinámica del potencial químico. Tiene aplicación, entre otros, en los cambios de estado, por ejemplo en un sistema en equilibrio con agua líquida y hielo. Recordando el diagrama de *isotermas de Andrews* tenemos que en la zona de saturación, donde se produce el cambio de fase, para una isoterma dada y la presión también se mantienen constante y por tanto se deduce de la ecuación anterior que en un cambio de fase isoterma  $d\mu=0$ , lo que significa que el potencial químico del agua y del hielo son iguales en el cambio de fase. La generalización de las fórmulas anteriores para un número cualquiera de especies químicas en el sistema es

$$dU(S, V, N_1, N_2, \dots) = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dN_i \quad ; \quad SdT - Vdp + \sum_i N_i d\mu_i = 0$$

## DESARROLLO ESPONTÁNEO DE UN PROCESO FÍSICO. POTENCIALES TERMODINÁMICOS.

Según los ejemplos sencillos expuestos en la sección sobre el significado físico de la entropía, la evolución natural o espontánea de los procesos físicos supone siempre un aumento de la entropía total; suma de las modificaciones de entropía del sistema y del medio externo con el que interacciona energéticamente. Podemos formalizar este resultado utilizando un resultado obtenido anteriormente y que se conoce con el nombre de *desigualdad de Cláuisus* : En un sistema que experimente un proceso cíclico se verifica

$$\oint \frac{dQ}{T^{foco}} \leq 0$$

donde  $dQ$  es el calor intercambiado entre el sistema y el medio externo; medio que está a una temperatura  $T^{foco}$  en dicho intercambio. Si el proceso es reversible el intercambio de calor se produce con el medio externo y el sistema a la misma temperatura y la desigualdad de Cláuisus pasa a ser una igualdad. De esta igualdad en el caso de procesos reversibles hemos deducido una serie de consecuencias matemáticas en la sección anterior.

Consideremos ahora un proceso físico sencillo no cíclico que parte de un estado de equilibrio termodinámico 1 y llega a un estado 2 también de equilibrio termodinámico. Por ejemplo aplicamos cierta cantidad de calor a un pistón con gas que se expande un cierto volumen hasta que queda en reposo. Otro caso puede ser que el gas interno sea combustible y mediante una chispa se provoca un cambio repentino de presión que expande el émbolo una cierta cantidad. La evolución natural de estos procesos se realiza fuera del equilibrio, de modo que los intercambios calóricos se producen con una diferencia apreciable entre la temperatura del sistema y del medio externo, medio que puede ser la atmósfera, un baño térmico o un termostato en un entorno controlado de laboratorio. Sin embargo, una vez realizado el proceso 1-2 de forma natural, podemos pensar teóricamente en la existencia de un proceso 2-1 efectuado ahora de forma reversible. La combinación de estos dos procesos forma un ciclo que devuelve el sistema al estado 1 inicial, de modo que podemos aplicar la desigualdad de Cláuisus así

$$\oint \frac{dQ}{T^{foco}} = \int_1^2 \frac{dQ}{T^{foco}} + \int_2^1 \frac{dQ}{T} \Big|_{reversible} \equiv \int_1^2 \frac{dQ}{T^{foco}} + S_1 - S_2 \leq 0$$

multiplicando por -1 la expresión anterior

$$S_2 - S_1 + \left[ \int_1^2 \frac{-dQ}{T^{foco}} \right] \geq 0$$

si  $dQ$  es el calor absorbido por el sistema,  $-dQ$  será el calor perdido por el medio externo, al menos en procesos cuasiestáticos o de bajo rozamiento. Por

tanto el término integral se corresponde con la variación de entropía del medio externo de modo que tenemos

$$\Delta S_{\text{Sistema}} + \Delta S_{\text{Exterior}} \geq 0$$

Este resultado es algo que se intuye en los ejemplos de la sección sobre significado físico de la entropía y que ahora aparece mas formalmente.

Si nuestro sistema físico está *aislado* energéticamente del exterior, como por ejemplo del caso de la expansión del gas de Joule con la bombona de gas aislada, o una reacción química en un calorímetro que no intercambie ni calor ni trabajo con la atmósfera, en este caso el segundo principio de la termodinámica predice que la evolución natural supone un aumento de entropía

$$\Delta S_{\text{Sistema}} > 0$$

Es en este punto en el que se introdujo en la Termodinámica un concepto de la mayor importancia. Partiendo de aquí, podemos pensar no solo que en un sistema aislado energéticamente los procesos naturales suponen un aumento de entropía. También podemos pensar que el sistema evoluciona buscando el máximo de entropía compatible con las restricciones físicas aplicables. Evidentemente este planteamiento no vulnera el segundo principio y por tanto no expresa nada físicamente imposible; pero además permite plantear la evolución de los fenómenos físicos en función de los llamados *potenciales termodinámicos*, es decir, magnitudes que tienden a un *máximo* o un *mínimo* en un proceso físico.

#### *Extremos de la función Entropía.*

Podemos considerar la entropía  $S$  como una función de la energía interna  $U$  y todos o algunos<sup>2</sup> de los desplazamientos generalizados del sistema  $A_i$ , de modo que el conjunto de variables sea independiente y describa todos los estados posibles del sistema. Podemos poner la dependencia funcional como  $S(U, A_i)$ ; esta relación funcional se suele denominar *representación entrópica*. Al hilo de lo expuesto en la sección anterior, estamos interesados en investigar las condiciones para el o los máximos de esta función. Según el análisis matemático, la condición de máximo es

$$\frac{dU}{T} + \sum_i \frac{a_i}{T} dA_i = dS = 0 = \left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_i dU + \sum_i \left. \frac{\partial S}{\partial A_i} \right|_{j \neq i} dA_i = 0$$

y esto para cualquier valor de las variables independientes  $dU$ ,  $dA_i$ . Por tanto esto requiere que

$$\left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_i = \frac{1}{T} = 0 ; \left. \frac{\partial S}{\partial A_i} \right|_{j \neq i} = 0$$

<sup>2</sup> El sistema correspondiente puede evolucionar con ligaduras o restricciones sobre algunos de estos parámetros, por ejemplo que sean constantes.

vemos inmediatamente que la condición de *máximo absoluto* para la entropía requiere una temperatura infinita, lo cual es físicamente imposible. Por tanto no debemos buscar máximos absolutos de la entropía sino *máximos condicionados* según las restricciones físicas con las que opere el sistema. En el caso de la entropía esta restricción es el *aislamiento energético del sistema*, es decir, la entropía alcanza un máximo en sistemas que no intercambian energía con el exterior. Dicho de otro modo : *la entropía alcanza un máximo en sistemas en los que la energía permanece constante*. Considere el lector el ejemplo de un péndulo que inicialmente está oscilando y debido al rozamiento acaba por detenerse quedando finalmente en equilibrio mecánico y térmico. Si consideramos este sistema aislado energéticamente, la energía mecánica transformada en calor por el rozamiento sigue estando en el sistema y por tanto no se ha perdido energía, pero el calor generado ha aumentado la temperatura del sistema. Esto es equivalente a una absorción de calor y por tanto un aumento de entropía. Dado que se ha disipado el máximo de energía mecánica posible, la entropía ha aumentado también el máximo posible según las restricciones del sistema. Un ejemplo análogo es el caso de una reacción química en un entorno que no permita el intercambio energético, como un calorímetro. La mezcla de componentes reacciona y suele producir calor. Al finalizar la reacción, la energía en el sistema no ha cambiado, pero la entropía llega a su máximo en el estado final de equilibrio. En el caso de una reacción química, el número de moles de las especies químicas presentes deben ser incluidos en la representación entrópica como desplazamientos generalizados, o bien en la *representación energética* equivalente :  $U(S, A_j)$ . Dado que una reacción química supone reagrupamiento de átomos y re-estructuración de enlaces electrónicos, esto supone cambios en la energía interna de las moléculas que debe tener un reflejo en la energía interna del sistema; por lo que la energía interna debe depender de la cantidad presente de cada especie química.

Utilizando la representación entrópica tenemos

$$dS = \left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_i dU + \sum_i \left. \frac{\partial S}{\partial A_i} \right|_{j \neq i} dA_i$$

si hacemos que  $dS=0$ ,  $dA_{i \neq j}=0$ ,  $dA_j \neq 0$ , es decir solo varía el parámetro  $A_j$  y  $U$ , de modo que las variaciones correspondientes de  $dU$  y  $dA_j$  serán a entropía constante y parámetros  $i \neq j$  constantes, por tanto

$$0 = \left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_i dU_S + \left. \frac{\partial S}{\partial A_j} \right|_{S, i \neq j} dA_j \Rightarrow \left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_i + \left. \frac{\partial A_j}{\partial U} \right|_{S, i \neq j} \left. \frac{\partial S}{\partial A_j} \right|_{U, i \neq j} = 0 \Rightarrow$$

$$\frac{1}{T} + \frac{\left. \frac{\partial S}{\partial A_j} \right|_{U, i \neq j}}{\left. \frac{\partial U}{\partial A_j} \right|_{S, i \neq j}} = 0$$



si  $A_j$  representa una variable independientes del sistema, es decir, no sometidas a ninguna restricción, el máximo condicionado de la entropía verifica

$$\left. \frac{\partial S}{\partial A_j} \right|_{U, i \neq j} = 0, \forall j$$

y por tanto necesariamente debe ser también

$$\left. \frac{\partial U}{\partial A_j} \right|_{S, i \neq j} = 0, \forall j$$

de forma que la expresión correspondiente presente una indeterminación 0/0 que debe poder resolverse con un valor real que cancele el término  $1/T$ . Esto supone un extremo para la energía interna supuesta la restricción de entropía constante. Aplicando la *regla de L'Hôpital* podemos resolver la indeterminación

$$\frac{1}{T} + \frac{\left. \frac{\partial^2 S}{\partial A_j^2} \right|_{U, i \neq j}}{\left. \frac{\partial^2 U}{\partial A_j^2} \right|_{S, i \neq j}} = 0$$

para un máximo condicionado de entropía debe ser

$$\left. \frac{\partial^2 S}{\partial A_j^2} \right|_{U, i \neq j} < 0, \forall j$$

y por tanto para que el término positivo  $1/T$  cancele en la expresión anterior debe ser

$$\left. \frac{\partial^2 U}{\partial A_j^2} \right|_{S, i \neq j} > 0, \forall j$$

lo que significa una condición de *mínimo condicionado para la energía*. Parece que, al menos matemáticamente, el máximo de entropía y el mínimo de energía interna van de la mano. ¿Qué significa esto físicamente?

Retomando el caso de péndulo, consideremos el sistema abierto y que podemos evacuar del sistema el calor de rozamiento dejando el sistema a una entropía constante. El proceso ha sido a entropía constante y la pérdida de energía mecánica ha sido máxima. Podemos pensar en disminuir mas la energía mecánica aplicando calor que dilate el péndulo de modo que disminuya su energía potencial, pero esto supone aumentar la entropía. Por tanto la energía interna del sistema es la mínima posible según las condiciones del proceso. En el caso de la reacción química son aplicables las mismas ideas. A medida que se genera el calor de reacción se va eliminando ,de forma que la

entropía permanezca constante. En tal caso la energía del sistema será la mínima posible.

*Aplicación a los gases y al efecto Joule-Thomson.*

Para el caso de un gas simple solo tenemos como desplazamiento el volumen  $V$  y la condición de energía mínima en equilibrio es

$$\left. \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right|_S > 0$$

recordando la ecuación fundamental de la termodinámica tenemos, para  $dS=0$

$$dU = TdS - pdV; dS = 0 \rightarrow dU_S = -pdV_S \rightarrow \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_S = -p \rightarrow$$

$$\left. \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right|_S = - \left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_S > 0$$

y recordando el resultado encontrado anteriormente en relación a la velocidad del sonido

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T \left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_S$$

Se demostrará mas adelante, en la sección sobre estabilidad termodinámica, que los calores específicos de un gas debe ser valores positivos para gases cercanos al equilibrio termodinámico con lo que se debe verificar

$$\boxed{\left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_T < 0}$$

lo cual es una restricción para la ecuación de estado de cualquier gas : manteniendo la temperatura constante, un aumento de volumen supone una pérdida de presión y una disminución de volumen un aumento de presión en el gas. Este resultado se puede entender fácilmente para un sistema en un equilibrio dinámico estable : una fluctuación de presión a la baja en una pequeño elemento del sistema supone un aumento de su volumen, entonces la presión externa, que no ha cambiado, se hace relativamente superior y por tanto tiende a reducir el volumen y aumentar la presión del elemento, es decir, el sistema tiende a recuperar su estado inicial. Vimos una referencia a este resultado en la sección sobre las Isotermas de Andrews y en la sección sobre los estados metastables y la ecuación de Van der Waals. Por otro lado, recordando la relación entre derivadas parciales

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

vemos que las derivadas del segundo miembro deben tener siempre el mismo signo, ambas positivas o ambas negativas, para que su producto sea siempre positivo. Recordando la ecuación de Mayer para calores específicos tenemos

$$C_p = C_v + T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p \Rightarrow C_p > C_v ; \gamma = C_p / C_v > 1$$

en un gas, o en un sistema de dos variables (p-V) en general, la capacidad calorífica a presión constante es superior a la capacidad calorífica a volumen constante.

La condición de máximo para la entropía supone

$$\left. \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \right|_U < 0$$

siguiendo el mismo camino que antes para la energía:

$$dU = TdS - pdV; dU = 0 \rightarrow TdS_U = pdV_U \rightarrow \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_U = \frac{p}{T} \rightarrow$$

$$\left. \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \right|_U < 0 \Rightarrow T \left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_U < p \left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_U$$

El lector interesado puede comprobar que esta condición es equivalente a  $C_v > 0$  (ver apéndice matemático), lo que justifica en parte los supuestos anteriores. Es fácil ver que para la ecuación energética de un gas de Van der Waals (calculada anteriormente) o para un gas que siga una ecuación energética del tipo virial se cumple

$$\left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_U < 0$$

Cuando hablamos del experimento de Joule-Thomson, en la sección sobre experiencias relevantes con gases, se dijo que el volumen del gas aumenta al atravesar el tabique poroso. En este momento podemos dar una justificación de este hecho en base a la estabilidad del gas. Sabemos que en el proceso la presión del gas es distinta a un lado y a otro del tabique poroso debido al rozamiento que sufre el gas al atravesar el tabique. Además la entalpía inicial y final del gas es la misma. En esta situación, nos interesa calcular la siguiente derivada parcial  $(\partial p / \partial V)_H$ , es decir a entalpía constante.

$$dH = d(U + pV) = TdS - pdV + pdV + Vdp = TdS + Vdp$$

expresando  $dS$  en función de las variables (p, V) tenemos

$$dH = TdS + Vdp = T \left( \frac{\partial S}{\partial V} \Big|_p dV + \frac{\partial S}{\partial p} \Big|_V dp \right) + Vdp = T \frac{\partial S}{\partial V} \Big|_p dV + \left( T \frac{\partial S}{\partial p} \Big|_V + V \right) dp$$

$$dH = 0 \Rightarrow \frac{\partial p}{\partial V} \Big|_H = - \frac{T \frac{\partial S}{\partial V} \Big|_p}{T \frac{\partial S}{\partial p} \Big|_V + V} \times \left[ - \frac{\frac{\partial V}{\partial T} \Big|_p}{\frac{\partial V}{\partial p} \Big|_T \frac{\partial p}{\partial T} \Big|_V} \right] = \frac{T \frac{\partial S}{\partial T} \Big|_p}{T \frac{\partial S}{\partial T} \Big|_V + V \frac{\partial p}{\partial T} \Big|_V} \frac{\partial p}{\partial V} \Big|_T \rightarrow$$

$$\boxed{\frac{\partial p}{\partial V} \Big|_H = \frac{C_p}{C_v + V \frac{\partial p}{\partial T} \Big|_V} \frac{\partial p}{\partial V} \Big|_T}$$

donde el término entre corchetes es la unidad por el principio de derivación implícita. También hemos utilizado derivación implícita en  $H(p,V)=cte$ . Para un gas de Van der Waals  $(\partial p/\partial T)_V$  es un valor positivo. Debido al fenómeno cotidiano de la dilatación térmica, aparentemente resulta natural pensar que un aumento de temperatura debe suponer un aumento de la presión si queremos que el volumen del sistema se mantenga constante. Dado que las capacidades caloríficas a volumen constante y presión constante son positivos, tenemos que el signo de  $(\partial p/\partial V)_H$  debe ser negativo

$$\frac{\partial p}{\partial V} \Big|_H < 0$$

y por tanto, a entalpía constante, una disminución de presión del gas está asociada a un aumento de volumen; lo que justifica el comportamiento del gas en el experimento Joule-Thomson.

### *Equilibrio y Estabilidad Termodinámica.*

El fenómeno físico del *movimiento browniano* evidencia que el equilibrio termodinámico es en realidad un proceso dinámico. La estabilidad asociada al equilibrio termodinámico es consecuencia de la reacción del sistema ante pequeñas fluctuaciones en parámetros como la presión, el volumen, la temperatura y la composición química.

En general, el estado de equilibrio se caracteriza por un valor extremo (mínimo o máximo) de algún potencial termodinámico; es decir, de una función de las variables independientes y no sometidas a restricciones del sistema en unas condiciones experimentales concretas. Por ejemplo, cuando la entropía, el volumen y el número de moles de los componentes químicos son variables independientes, la energía interna del sistema  $U$  debe ser mínima si el sistema está en equilibrio termodinámico. Esta condición de mínimo significa que la variación  $dU$  provocada por fluctuaciones en el sistema de los parámetros independientes debe anularse si se conservan los totales de entropía, volumen y número de partículas del sistema; es decir, si el estado termodinámico se mantiene en promedio. Si tenemos nuestro sistema y lo dividimos conceptualmente en dos partes : 1 y 2 en las condiciones anteriores de fluctuación tenemos

$$\begin{aligned}
 dU = 0 &= dU_1 + dU_2 = T_1 dS_1 - p_1 dV_1 + \mu_1 dn_1 + T_2 dS_2 - p_2 dV_2 + \mu_2 dn_2; \\
 dS_1 + dS_2 &= 0; \quad dV_1 + dV_2 = 0; \quad dn_1 + dn_2 = 0 \Rightarrow \\
 (T_1 - T_2) dS_1 - (p_1 - p_2) dV_1 + (\mu_1 - \mu_2) dn_1 &= 0
 \end{aligned}$$

dato que la fluctuación  $(dS_1, dV_1, dn_1)$  puede tomar valores arbitrarios, vemos que de la condición de energía interna mínima se deduce necesariamente la condición de equilibrio termodinámico en el sistema:

$$T_1 = T_2; p_1 = p_2; \mu_1 = \mu_2$$

y al revés; de la condición de equilibrio termodinámico y para fluctuaciones con las ligaduras señaladas anteriormente se deduce  $dU=0$ . Sin embargo esto no distingue entre un máximo y un mínimo de la energía interna y por tanto del postulado de energía mínima llegamos al postulado de equilibrio termodinámico, pero no al revés. Por tanto el postulado del equilibrio termodinámico no asegura la estabilidad del sistema, mientras que esto si que puede hacerse desde el postulado de la energía interna mínima. Matemáticamente un mínimo de U debe verificar dos condiciones

$$dU = 0; \quad d^2U > 0$$

la primera condición la hemos analizado antes frente a fluctuaciones arbitrarias y hemos llegado al estado de de equilibrio termodinámico. Analizando la segunda llegaremos a condiciones para que este equilibrio termodinámico sea estable. La segunda variación para un sistema S-V (gas) se puede poner como el término correspondiente del desarrollo en serie de  $U(S,V)$

$$d^2U = \frac{1}{2} (dS, dV) \begin{bmatrix} \left. \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right|_V & \left. \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \right| \\ \left. \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} \right| & \left. \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right|_S \end{bmatrix} \begin{pmatrix} dS \\ dV \end{pmatrix}$$

una condición suficiente para que  $d^2U$  sea una forma cuadrática definida positiva para cualquier fluctuación arbitraria  $(dS, dV)$  es que los menores principales de la matriz de derivadas sean positivos, es decir

$$\left. \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right|_V > 0; \quad \left. \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right|_V \left. \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right|_S - \left( \left. \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \right| \right)^2 > 0$$

del primer menor principal tenemos

$$\left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_V = T; \quad \left. \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right|_V = \left. \frac{\partial T}{\partial S} \right|_V = T \left. \frac{\partial T}{T \partial S} \right|_V = \frac{T}{C_V} > 0 \Rightarrow \boxed{C_V > 0}$$

esta es una condición propia del equilibrio termodinámico que hemos utilizado anteriormente y que ahora queda justificada. Del segundo menor principal :

$$\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_S = -p; \quad -\frac{T}{C_V} \left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_S - \left( \left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_S \right)^2 > 0 \Rightarrow \left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_S < 0$$

que es una relación que hemos obtenido previamente. Sin embargo el segundo menor principal esconde un *detalle matemático realmente trascendente*. Sustituyendo las derivadas primeras por su valor, el segundo menor corresponde con el siguiente determinante

$$-\begin{vmatrix} \left. \frac{\partial T}{\partial S} \right|_V & \left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_S \\ \left. \frac{\partial p}{\partial S} \right|_V & \left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_S \end{vmatrix}$$

este determinante tiene una interpretación geométrica directa como el Jacobiano de la transformación de coordenadas  $(S,V) \rightarrow (T,p)$ . Para aclarar esto el lector puede consultar el apéndice matemático. El significado geométrico del Jacobiano es una relación entre áreas correspondientes en los dos sistemas de coordenadas de la transformación

$$\frac{\partial(T,p)}{\partial(S,V)} \equiv \frac{\begin{vmatrix} \left. \frac{\partial T}{\partial S} \right|_V & \left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_S \\ \left. \frac{\partial p}{\partial S} \right|_V & \left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_S \end{vmatrix}}{\delta_{S,V}^{area}} = \frac{\delta_{T,p}^{area}}{\delta_{S,V}^{area}}$$

donde  $\delta^{area}$  representa un área elemental en el diagrama S-V y el área elemental en el diagrama T-p correspondiente con la transformación de coordenadas de los puntos del área original en S-V. Desde esta perspectiva podemos introducir fácilmente en el cálculo una transformación intermedia adicional :  $(S,V) \rightarrow (T,V) \rightarrow (T,p)$ , que de cara al Jacobiano se expresa así

$$\begin{aligned} \frac{\partial(T,p)}{\partial(S,V)} &= \frac{\begin{vmatrix} \left. \frac{\partial T}{\partial S} \right|_V & \left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_S \\ \left. \frac{\partial p}{\partial S} \right|_V & \left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_S \end{vmatrix}}{\delta_{S,V}^{area}} = \frac{\delta_{T,p}^{area}}{\delta_{S,V}^{area}} = \frac{\delta_{T,p}^{area}}{\delta_{T,V}^{area}} \frac{\delta_{T,V}^{area}}{\delta_{S,V}^{area}} = \frac{\partial(T,p)}{\partial(T,V)} \frac{\partial(T,V)}{\partial(S,V)} = \frac{\begin{vmatrix} \left. \frac{\partial T}{\partial T} \right|_V & \left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_T \\ \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V & \left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_T \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \left. \frac{\partial T}{\partial S} \right|_V & \left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_S \\ \left. \frac{\partial p}{\partial S} \right|_V & \left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_S \end{vmatrix}}{\delta_{T,V}^{area} \delta_{S,V}^{area}} \Rightarrow \\ -\frac{\partial(T,p)}{\partial(S,V)} &= -\begin{vmatrix} 1 & 0 \\ \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V & \left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_T \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \left. \frac{\partial T}{\partial S} \right|_V & \left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_S \\ 0 & 1 \end{vmatrix} = -\left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_T \left. \frac{\partial T}{\partial S} \right|_V = -\frac{T}{C_V} \left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_T > 0 \end{aligned}$$

y por tanto las conclusiones necesarias para la estabilidad termodinámica de un gas son, en resumen

$$\boxed{\left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_T < 0} \quad \boxed{C_V > 0}$$

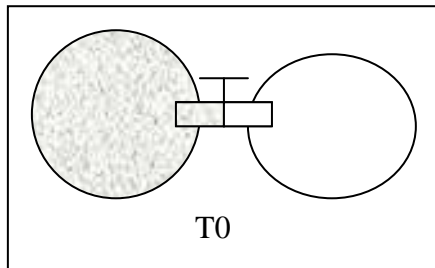
$$\boxed{\left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_S + \frac{C_V}{T} \left( \left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_S \right)^2 = \left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_T \Rightarrow \left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_S < \left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_T < 0}$$

de estas relaciones y las ya encontradas anteriormente para los calores específicos se deduce para el calor específico a presión constante

$$C_p > 0 ; C_p > C_v$$

Del análisis de  $dU=0$  obtenemos la descripción del equilibrio termodinámico y del análisis de  $d^2U > 0$  obtenemos las condiciones para la estabilidad del equilibrio termodinámico. En general un sistema es estable termodinámicamente si una influencia externa que cambia el estado de equilibrio induce en el sistema procesos que tienden a contrarrestar el efecto de dicha influencia externa; un enunciado que se conoce como *Principio de LeChatelier*. Los estados metastables también se ajustan al planteamiento aquí visto sobre el equilibrio, pero representan mínimos locales de energía que no corresponden con el mínimo principal. La teoría de la estabilidad termodinámica fue desarrollada a finales del siglo XIX por *Josiah Willard Gibbs*.

*Expansión libre de un gas, energía libre y trabajo químico.*



Retomemos la experiencia sobre la expansión libre de un gas. Nuestro sistema físico se define como el contenido del interior de las bombonas. Se trata por tanto de un sistema de volumen constante. Además introducimos un baño térmico exterior a temperatura  $T_0$  constante, de modo que este sistema no está

aislado energéticamente y el calor intercambiado en la expansión procede de un foco externo que mantiene constante su temperatura. Aplicando la desigualdad de Cláuisus entre los estados de equilibrio inicial 1 y final 2 en este caso tenemos, ya que el proceso es irreversible

$$T_0(S_2 - S_1) > \Delta Q$$

y utilizando el primer principio tenemos

$$T_0(S_2 - S_1) > \Delta U + W$$

puesto que la temperatura del sistema en los estados inicial y final es la de equilibrio térmico con el foco :  $T_1 = T_2 = T_0$  y por tanto

$$U_2 - U_1 - (T_2 S_2 - T_1 S_1) + W < 0$$

Se define la *energía libre*  $F = U - TS$  de modo que tenemos

$$F_2 - F_1 + W < 0$$

Por tanto la variación de la energía libre está en relación directa con el *máximo trabajo útil* que puede producir un sistema físico que evoluciona en contacto con un foco externo. Podemos interpretar el término  $TS$  en la definición de  $F$

como *energía ligada*, es decir, que no puede producir un trabajo útil. Sin embargo, en nuestro caso los límites del sistema se han mantenido fijos en el proceso de expansión, por lo que el sistema no realiza en principio un trabajo por desplazamiento de presiones externas. Por tanto  $W=0$  y

$$F_2 < F_1$$

Hasta ahora solo nos hemos fijado en el comportamiento del gas, pero para una visión completa del problema necesitamos incluir el comportamiento de la bombona. El gas, tras ocupar todo el espacio vacío puede, dependiendo de la elasticidad de la bombona, presionar sobre ella y aumentar aun mas el volumen. En este caso el gas estaría produciendo un trabajo externo positivo  $W' > 0$  y por tanto, suponiendo que este proceso es relativamente lento y cuasiestático

$$F_3 - F_2 + W' = 0 \Rightarrow F_3 = F_2 - W' \Rightarrow F_3 < F_2$$

es decir, tras disminuir progresivamente en la expansión libre, la función  $F$  sigue disminuyendo de valor. Pero evidentemente, si la bombona no se rompe ,este proceso no puede continuar por mucho tiempo. El comportamiento elástico nos indica que el proceso se revertirá y la bombona realizará un trabajo sobre el gas  $W'' < 0$  de modo que frene su expansión

$$F_4 - F_3 + W'' = 0 \Rightarrow F_4 = F_3 - W'' \Rightarrow F_4 > F_3$$

lo cual supone que la energía libre del gas pasa de disminuir a aumentar y por tanto  $F$  ha llegado a un mínimo. Dependiendo del material el fenómeno de cambio de volumen de las bombonas será mas o menos visible y los trabajos  $W', W''$  de mayor o menor medida, pero es un suceso físicamente probable y predice un mínimo en la función  $F$  para el gas. De esta forma la energía libre se puede interpretar como un *potencial*: en el proceso de expansión libre de un gas entre dos estados a la misma temperatura y realizando un trabajo externo que puede ser despreciable (aunque positivo) en un recinto de volumen aproximadamente constante, el gas evoluciona buscando el mínimo valor posible de la energía libre. Esto es análogo a la relación entre fuerza de gravedad y potencial gravitatorio. La fuerza de gravedad tiende a dirigir los cuerpos afectados hacia zonas de menor potencial gravitatorio. El resultado obtenido corresponde matemáticamente con un *extremo condicionado* de la función  $F$ , en concreto un mínimo condicionado. Las condiciones de ligadura son : a) el volumen del gas está limitado por paredes aproximadamente rígidas y b) el gas está en contacto térmico con un foco a temperatura constante. En los procesos químicos a volumen constante se suelen dar estas mismas restricciones. Tenemos dos sustancias en un recinto de volumen fijo sumergido en un termostato a la temperatura  $T_0$ . Inicialmente las sustancias están separadas por un tabique y en equilibrio térmico con el termostato. Al quitar el tabique se produce la reacción química , normalmente con desprendimiento de calor y aumento de la temperatura. Finalmente la reacción química cesa y el sistema vuelve a la temperatura del termostato, cediendo el calor correspondiente al termostato. Al final del proceso la energía total (sistema+medio externo) es constante, pero la energía libre llega al mínimo



valor posible. Dado que  $F$  se relaciona con el trabajo útil que puede realizar el sistema, el proceso químico comentado se puede ver como una pérdida irreversible en la capacidad de producir trabajo útil del sistema.

Para un sistema con varios componentes, como una mezcla de gases o una disolución de varias especies químicas, la energía interna del sistema depende del número de moles de estas especies químicas, de modo que se verifica

$$U(S, V, N_1, N_2, N_3, \dots) \Rightarrow dU = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V, 1, 2, 3, \dots} dS + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{S, 1, 2, 3, \dots} dV + \left. \frac{\partial U}{\partial N_1} \right|_{S, V, 2, 3, \dots} dN_1 + \left. \frac{\partial U}{\partial N_2} \right|_{S, V, 1, 3, \dots} dN_2 + \dots \Rightarrow$$

$$dU = TdS - pdV + \left. \frac{\partial U}{\partial N_1} \right|_{S, V, 2, 3, \dots} dN_1 + \left. \frac{\partial U}{\partial N_2} \right|_{S, V, 1, 3, \dots} dN_2 + \dots$$

note el lector que los términos asociados a la variación de moles de las especies químicas se corresponden, desde el punto de vista del primer principio de la termodinámica, con *trabajos de origen químico*. No se trata en principio de ninguna forma de calor, que para procesos reversibles ya está considerada en el término  $TdS$ . Las pilas eléctricas son un ejemplo de conversión del trabajo químico en trabajo eléctrico. Por tanto la función  $F$  verificará

$$F(T, V, N_1, N_2, \dots) = U - TS \Rightarrow dF = -SdT - pdV + \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2 + \dots; \mu_1 = \left. \frac{\partial U}{\partial N_1} \right|_{S, V, 2, 3, \dots}, \dots$$

por tanto, en un proceso químico *reversible* en el que se modifique el número de moles de las especies químicas a  $T$  y  $V$  constantes se debe verificar, integrando  $dF$  :

$$F_2 - F_1 = W_q$$

Si la reacción se realiza de forma espontánea,  $F$  debe disminuir y por tanto el trabajo químico  $W_q$  debe ser negativo. Este trabajo químico  $W_q$  es la energía involucrada en la transformación química desde el punto de vista de un proceso reversible. Pero en este caso un proceso reversible requiere que el sistema pueda realizar un trabajo químico con el exterior en condiciones de equilibrio térmico, mecánico y químico. En la práctica no sucede nada de esto, y normalmente la única forma de trabajo externo del sistema en que tiene lugar la reacción química es el trabajo mecánico debido a desplazamiento de presiones externas y cambios de volumen o el trabajo eléctrico en las reacciones electroquímicas. Como suponemos que el proceso se realiza a volumen constante, resulta que este trabajo mecánico tampoco existe. Por tanto estamos en un caso de *pérdida neta de trabajo útil* muy similar al caso de la expansión libre de un gas que vimos al principio. Las reacciones químicas pueden tener también, en mayor o menor medida, un carácter explosivo, es decir, se produce una modificación de la presión del sistema. Un caso cotidiano es la combustión de gasolina en el motor de un coche. Si la reacción ocurre en un recinto a volumen constante, vemos claramente el intento del sistema por aumentar de volumen y el impedimento del recinto para que esto ocurra. Por otra parte el recipiente de

la reacción además de un *muro mecánico* también puede considerarse un *muro químico* en el sentido de que el sistema no reacciona químicamente con las paredes del recipiente y el potencial químico  $\mu$  de dichas paredes es muy superior al del resto de los componentes. Siguiendo un razonamiento similar al caso de la expansión del gas, esto es señal del valor mínimo a que llega  $F$  en una reacción química a Temperatura y Volumen constantes. Razonando a la inversa, el sistema estará en equilibrio termodinámico si cualquier modificación o fluctuación virtual posible supone un aumento de  $F$ .

La energía libre se puede introducir también utilizando el método matemático formal de la transformada de Legendre (apéndice matemático).

### Potencial químico y entalpía libre

Presentamos antes el potencial químico de una única sustancia con un número constante de partículas en el contexto de la ecuación de Gibbs-Duhem

$$SdT - Vdp + Nd\mu = 0$$

si ahora consideramos que el número de partículas de la sustancia puede variar, la expresión funcional de la energía tiene tres parámetros independientes  $U(S, V, N)$ . Podemos sumar cero a la fórmula anterior por medio del primer principio y tenemos

$$\begin{aligned} Nd\mu &= -SdT + Vdp + (dU - TdS + pdV - \mu dN) \Rightarrow \\ d(\mu N) &= Nd\mu + \mu dN = d(U - TS + pV) \end{aligned}$$

Definiendo la función  $G=U+PV-TS=H-TS$ , llamada *entalpía libre* por analogía con la función  $F$  que vimos antes, tenemos para un sistema formado por una única sustancia

$$dG = d(\mu N) \Rightarrow G = \mu N$$

dado que, para  $N=0$  debe ser  $U=0$ ,  $S=0$ ,  $V=0$  y por tanto  $G=0$ . Debido al carácter extensivo de  $G$ , para una mezcla de varias sustancias es

$$G = \sum_i G_i = \sum_i \mu_i N_i$$

Veremos que  $G$  también funciona como un potencial termodinámico en procesos a temperatura y presión constantes, o cuyos estados inicial y final tienen la misma temperatura y presión. Partiendo de la ecuación de Cláuisius para un proceso real en contacto con un foco externo a temperatura  $T_0$ , como en el caso de la función  $F$ , tenemos

$$T_0(S_2 - S_1) > \Delta Q \Rightarrow T_0(S_2 - S_1) > \Delta U + W$$

si el sistema realiza un trabajo desplazando una presión externa  $p_0$  constante (foco mecánico), como puede ser la presión atmosférica actuando en un pistón tenemos

$$T_0(S_2 - S_1) > \Delta Q \Rightarrow T_0(S_2 - S_1) > \Delta U + p_0(V_2 - V_1) + W^* \Rightarrow \\ (U_2 - U_1) + p_0(V_2 - V_1) - T_0(S_2 - S_1) + W^* < 0$$

donde  $W^*$  es cualquier otro trabajo adicional que realice el sistema. Cuando el proceso termine y se llegue al equilibrio termodinámico con la condiciones externas, la temperatura y presión del sistema serán las mismas que las del exterior y por tanto si  $W^*=0$ , bien por que no exista trabajo adicional o por que sea un trabajo perdido por irreversibilidad del proceso, podemos escribir para los estados 1 y 2 del sistema

$$G_2 - G_1 = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1) - T(S_2 - S_1) < 0$$

y por tanto, para cualquier proceso espontáneo que conecta dos estados, uno inicial y otro final, a la misma temperatura y presión, se verifica una disminución de la entalpía libre  $G$ . De la misma forma que para  $F$ , un proceso físico a temperatura y presión constantes tiende al mínimo valor posible de  $G$ .

De la relación  $G=U+PV-TS$  podemos calcular su valor para el caso de un gas ideal con ecuación de estado  $PV=NkT$ ; de lo que ya sabemos solo nos queda calcular  $S$ , lo que podemos hacer así

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{p}{T} dV = \frac{3/2NkdT}{T} + \frac{NkT}{T} \frac{dV}{V} \Rightarrow \\ \Delta S = \frac{3}{2} Nk \int_0^1 \frac{dT}{T} + Nk \int_0^1 \frac{dV}{V} = \frac{3}{2} Nk \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + Nk \ln\left(\frac{V}{V_0}\right) = Nk \ln\left[\left(\frac{V}{V_0}\right)\left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2}\right] \Rightarrow \\ S = S_0 + Nk \ln\left[\left(\frac{p_0}{p}\right)\left(\frac{T}{T_0}\right)^{5/2}\right]$$

y por tanto la entalpía libre del gas ideal queda así

$$G(T, p, N) = \mu N = NkT \left[ \frac{5}{2} + \ln\left[\left(\frac{p_0}{p}\right)\left(\frac{T}{T_0}\right)^{5/2}\right] \right] + TS_0$$

lo cual da también un valor para el potencial químico  $\mu$  del gas ideal simplemente dividiendo por el número de partículas  $N$ .

La entalpía libre se puede introducir también utilizando el método matemático formal de la transformada de Legendre (apéndice matemático).

## REFERENCIAS

[1]Espacio, tiempo, materia y vacío . En esta misma web por este mismo autor.

[2]Cinemática y dinámica del sólido rígido. (id.)

[3]Introducción a la mecánica de fluidos. (id.)

[4]Teorema de la función implícita:

[http://en.wikipedia.org/wiki/Implicit\\_function\\_theorem](http://en.wikipedia.org/wiki/Implicit_function_theorem)

## APÉNDICE MATEMÁTICO

### *Funciones implícitas.*

El estado de un gas se puede describir por medio de dos variables independientes que pueden elegirse de una variedad realmente grande de posibilidades : presión ( $p$ ), Volumen ( $V$ ), temperatura ( $T$ ), energía interna ( $U$ ), entropía ( $S$ ), entalpía ( $H$ ), función de Helmholtz ( $F$ ),... Creemos (postulamos) que el estado queda totalmente determinado por dos variables independientes y por tanto el resto de variables deben tener alguna dependencia funcional con las que hemos elegido como independientes. Esta dependencia funcional dependerá en principio de cada caso concreto, es decir, de cada gas; de modo que podemos escribir dependencias tales como  $U(S,V)$ ,  $U(p,T)$ ... pero esto no es una dependencia, una función, implícita. Justamente al contrario, esto son dependencias explícitas de la energía interna con las variables elegidas para representar el estado del sistema. Sin embargo a lo largo del texto se han utilizado relaciones como  $V(T,p)=\text{constante}$ ,  $U(S,V) = \text{constante}$ ,  $S(U,V)=\text{constante}$  y otras similares de cara al cálculo de derivadas parciales. Podemos pensar que la relación  $U(S,V)=\text{constante}$  define implícitamente una relación  $S \rightarrow V$ , sin embargo desde el punto de vista matemático nos interesa ver las en las que esta relación es una función continua y derivable  $V(S)$  entre un conjunto de valores de entrada  $\{S\}$  y un conjunto de valores de salida  $\{V\}$ . Si hacemos la diferencial de la función implícita tenemos

$$U(S,V) = \text{const} \Rightarrow dU = 0 = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_V dS + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_S dV \Rightarrow \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_V + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_S \frac{dV}{dS} = 0$$

donde al tomar  $S$  como variable independiente no tenemos problema en dividir por  $dS$  que podemos suponer distinto de cero. Si se verifica que  $(\partial U/\partial V)_S$  no es nula podemos hacer

$$\frac{dV}{dS} = - \frac{\left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_V}{\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_S} = \left. \frac{\partial V}{\partial S} \right|_U$$

lo cual asegura la existencia de una función *continua y derivable*  $V(S)$ , al menos en el dominio  $\{S\}$  en que  $(\partial U/\partial V)_S$  no es nulo. Si variamos la constante en  $U(S,V) = \text{constante}$ , podemos hablar, en las mismas condiciones, de una función  $V(S,U)$ , de modo que la derivada  $dV/dS$  anterior se corresponde con una derivada parcial a  $U$  constante, lo que justifica el resultado anterior. Si investigamos la condición suficiente para la existencia de la función implícita a la luz de la ecuación fundamental de la termodinámica tenemos

$$dU = TdS - pdV \Rightarrow \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_S = -p$$

y por tanto la condición suficiente para la existencia de la función implícita solo se viola para el caso de una presión nula, circunstancia poco habitual sino imposible. Por supuesto de la relación  $U(S,V) = \text{constante}$  también podemos

elegir como función implícita  $S(V)$  y en este caso la condición suficiente de existencia de esta función implícita es  $(\partial U/\partial S)_V$  no nulo, que equivale a una temperatura no nula. Según el tercer principio de la termodinámica la temperatura del cero absoluto es físicamente inaccesible, lo cual justifica en cualquier caso posible la existencia de la función implícita  $S(V)$  en  $U(S, V) = \text{constante}$ .

El teorema matemático de la existencia de la función implícita se aplica en general a funciones vectoriales de varias variables y el lector puede consultarlo en la referencia [5].

### La transformación de Legendre

La representación energética de un sistema simple tiene la dependencia  $U(S, V)$ . En un caso concreto esta función representará cierta información relacionada con las variables independientes  $S, V$ . El análisis matemático establece que una variación diferencial de  $U$  vale

$$dU = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_V dS + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_S dV$$

Normalmente la medida de la entropía es bastante difícil en la práctica, no existe un entropímetro, algo realmente singular para ser un concepto físico; mientras que las derivadas parciales que aparecen corresponden a la temperatura y la presión, de más fácil medida. La transformación de Legendre permite replantear el problema introduciendo una nueva función que mantiene la misma información que la original, pero cuya dependencia funcional cambia. Supongamos que queremos reemplazar la dependencia funcional con la variable  $S$ , que resulta de difícil medida. Con la transformación de Legendre definimos una nueva variable, que según el primer principio resulta ser la temperatura del sistema

$$T = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_V$$

con esta nueva variable se define la función transformada de Legendre como

$$L(U) = U - \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_V S = U - TS$$

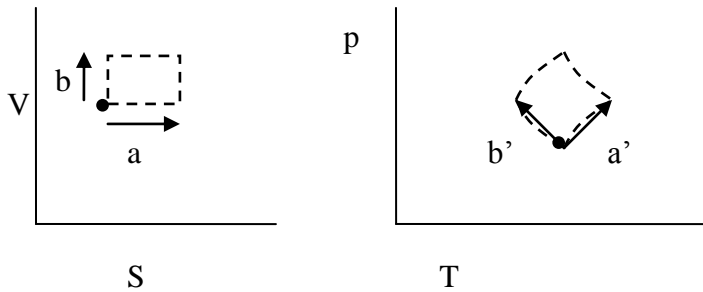
si hacemos la diferencial de  $L(U)$  tenemos

$$d[L(U)] = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_V dS + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_S dV - TdS - SdT = \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_S dV - SdT = -pdV - SdT$$

la forma diferencial establece que la transformada es función de  $(T, V)$  y vemos inmediatamente que  $L(U)$  es la energía libre  $F$ . De la misma forma podemos hacer la transformada de  $F(T, V)$  eliminando  $V$  por  $p$  con lo que obtenemos

$G(T,p)$ . Todas estas funciones son equivalentes a la energía interna  $U(S,V)$ , pero más sencillas de utilizar en la práctica.

Jacobianos



El dibujo adjunto muestra dos sistemas de coordenadas apropiados para describir el estado de un sistema de dos variables independientes como es un gas. En el sistema de coordenadas S-V hemos dibujado un área rectangular en línea

discontinua. Aplicando la transformación de coordenadas  $(S,V) \rightarrow (T,p)$  el área se ha transformado en otra área distinta que suponemos *conexa* si la transformación es suficientemente *regular*. El área resultante está marcada también en línea discontinua en el diagrama T-p. Los vectores  $a, a'$  y  $b, b'$  son los correspondientes por la transformación de coordenadas. El punto negro de los dos diagramas es también el correspondiente por la transformación de coordenadas. Estamos interesados en calcular el área en el segundo sistema de coordenadas y para ello debemos determinar los vectores  $a'$  y  $b'$ . En el límite cuando el tamaño del área en el plano S-V sea tan pequeña como queramos, esto también será cierto en el plano T-p para el área que queremos medir. En este caso el área en T-p será aproximadamente el de un paralelogramo de lados  $a', b'$  que podemos calcular por medio el producto vectorial  $a' \times b'$ . Para calcular el vector  $a'$  tenemos en cuenta que es la transformación de una línea en el plano S-V que mantiene el valor de V constante:

$$\vec{a}' = (dT_a, dp_a) = \left( \frac{\partial T}{\partial S} \Big|_V dS, \frac{\partial p}{\partial S} \Big|_V dS \right)$$

el vector  $b'$  es la transformación de una línea en S-V que mantiene el valor de S constante

$$\vec{b}' = (dT_b, dp_b) = \left( \frac{\partial T}{\partial V} \Big|_S dV, \frac{\partial p}{\partial V} \Big|_S dV \right)$$

las derivadas parciales se calculan respecto del punto negro de referencia. Por tanto el área en el diagrama T-p corresponderá al producto vectorial

$$\vec{\delta}_{T,p}^{area} = \vec{a}' \times \vec{b}' = \begin{vmatrix} \vec{i} & \vec{j} & \vec{k} \\ \frac{\partial T}{\partial S} \Big|_V dS & \frac{\partial p}{\partial S} \Big|_V dS & 0 \\ \frac{\partial T}{\partial V} \Big|_S dV & \frac{\partial p}{\partial V} \Big|_S dV & 0 \end{vmatrix} = \vec{k} dS dV \begin{vmatrix} \frac{\partial T}{\partial S} \Big|_V & \frac{\partial p}{\partial S} \Big|_V \\ \frac{\partial T}{\partial V} \Big|_S & \frac{\partial p}{\partial V} \Big|_S \end{vmatrix} = \vec{k} \delta_{S,V}^{area} \begin{vmatrix} \frac{\partial T}{\partial S} \Big|_V & \frac{\partial p}{\partial S} \Big|_V \\ \frac{\partial T}{\partial V} \Big|_S & \frac{\partial p}{\partial V} \Big|_S \end{vmatrix}$$

en analogía con el álgebra geométrica, los vectores  $i, j$  son vectores unitarios asociados a los ejes  $T, p$  y  $k$  un vector perpendicular a  $i, j$ . Multiplicando escalarmente por el vector  $k$ , que será el sentido de circulación positiva para las áreas, tenemos:

$$\frac{\delta_{T,p}^{area}}{\delta_{S,V}^{area}} = \frac{\left| \begin{array}{cc} \frac{\partial T}{\partial S} \Big|_V & \frac{\partial p}{\partial S} \Big|_V \\ \frac{\partial T}{\partial V} \Big|_S & \frac{\partial p}{\partial V} \Big|_S \end{array} \right|}{\left| \begin{array}{cc} \frac{\partial T}{\partial S} \Big|_V & \frac{\partial T}{\partial V} \Big|_S \\ \frac{\partial p}{\partial S} \Big|_V & \frac{\partial p}{\partial V} \Big|_S \end{array} \right|} = \frac{\partial(T, p)}{\partial(S, V)}$$

donde se ha utilizado la propiedad de que el determinante de una matriz y el determinante de su transpuesta son iguales.

A lo largo del texto hemos utilizado las características analíticas del “espacio termodinámico” cuando introducimos la variable entropía. Ahora en el problema de los cambios de variable, con los Jacobianos introducimos características geométricas en dicho espacio termodinámico. El contexto en el que nos movemos en estos cambios de variable en termodinámica es formalmente el mismo que los cambios de variable en la geometría de superficies de Gauss. De esta forma vemos la amplia proyección que tienen las matemáticas al aplicar en el contexto de la termodinámica teoremas que fueron desarrollados en el contexto de la geometría.

*Análisis del resultado para el mínimo condicionado de entropía.*

Llegamos en la sección sobre los extremos de la función entropía a la siguiente relación

$$T \frac{\partial p}{\partial V} \Big|_U < p \frac{\partial T}{\partial V} \Big|_U$$

utilizando la derivación implícita en las variables  $(U, V, p)$  a la izquierda y  $(U, V, T)$  a la derecha pasamos de la relación anterior a esta

$$T \frac{\partial p}{\partial U} \Big|_V \frac{\partial U}{\partial V} \Big|_p > p \frac{\partial T}{\partial U} \Big|_V \frac{\partial U}{\partial V} \Big|_T \quad (\text{Ecuación base})$$

En la sección de consecuencias matemáticas del primer y segundo principio hemos calculado ya algunas de las derivadas anteriores

$$\begin{aligned} \frac{\partial U}{\partial V} \Big|_T &= T \frac{\partial p}{\partial T} \Big|_V - p \\ \frac{\partial U}{\partial T} \Big|_V &= T \frac{\partial S}{\partial T} \Big|_V \Rightarrow \frac{\partial T}{\partial U} \Big|_V = \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial S} \Big|_V \end{aligned}$$

por otro lado, partiendo de la ecuación fundamental  $dU=TdS-pdV$  podemos calcular las otras dos derivadas parciales

$$\begin{aligned} \frac{\partial U}{\partial V} \Big|_p &= T \frac{\partial S}{\partial V} \Big|_p - p \\ \frac{\partial U}{\partial p} \Big|_V &= T \frac{\partial S}{\partial p} \Big|_V \Rightarrow \frac{\partial p}{\partial U} \Big|_V = \frac{1}{T} \frac{\partial p}{\partial S} \Big|_V \end{aligned}$$



sustituyendo las 4 derivadas en la ecuación base tenemos

$$\frac{\partial p}{\partial S}\bigg|_V \left[ T \frac{\partial S}{\partial V}\bigg|_p - p \right] > \frac{p}{T} \frac{\partial T}{\partial S}\bigg|_V \left[ T \frac{\partial p}{\partial T}\bigg|_V - p \right]$$

aplicando la derivación implícita en  $(S, V, p)$  en el lado izquierdo tenemos

$$-T \frac{\partial p}{\partial V}\bigg|_S - p \frac{\partial p}{\partial S}\bigg|_V > \frac{p}{T} \frac{\partial T}{\partial S}\bigg|_V \left[ T \frac{\partial p}{\partial T}\bigg|_V - p \right]$$

de la relación entre calores específicos

$$\frac{C_p}{C_v} = \frac{\partial V}{\partial p}\bigg|_T \frac{\partial p}{\partial V}\bigg|_S ; C_v = T \frac{\partial S}{\partial T}\bigg|_V$$

y tomando  $C_v > 0$  según las condiciones de estabilidad llegamos a

$$-TC_p \frac{\partial p}{\partial V}\bigg|_T - pT \frac{\partial p}{\partial T}\bigg|_V > p \left[ T \frac{\partial p}{\partial T}\bigg|_V - p \right]$$

y agrupando términos para una ecuación cuadrática en  $p$

$$p^2 - p \left( 2T \frac{\partial p}{\partial T}\bigg|_V \right) - TC_p \frac{\partial p}{\partial V}\bigg|_T > 0$$

El resultado nos dice que la ecuación de segundo grado en  $p$  no puede anularse y por tanto no existen raíces reales de la ecuación correspondiente, cuyo discriminante debe ser negativo

$$T \left( \frac{\partial p}{\partial T}\bigg|_V \right)^2 + C_p \frac{\partial p}{\partial V}\bigg|_T < 0$$

multiplicando toda la expresión por  $(\partial V/\partial p)_T$ , que según las condiciones de estabilidad es un valor siempre negativo, y aplicando la derivación implícita en las variables  $(p, T, V)$  llegamos a

$$-T \frac{\partial p}{\partial T}\bigg|_V \frac{\partial V}{\partial T}\bigg|_p + C_p > 0 \Rightarrow C_p > T \frac{\partial p}{\partial T}\bigg|_V \frac{\partial V}{\partial T}\bigg|_p$$

resultado coherente con este otro que ya conocemos

$$C_p = C_v + T \frac{\partial p}{\partial T}\bigg|_V \frac{\partial V}{\partial T}\bigg|_p$$

Átomos y movimiento browniano.

Imagine el lector un recipiente con agua en reposo. Introducimos en el agua un número de pequeñas esferas hechas de un material con la misma densidad del agua. Según el principio de Arquímedes estos objetos se mantienen en reposo en cualquier punto del fluido en que los coloquemos ya que el impulso de flotación y su peso se compensan exactamente. Evidentemente estas esferas están sometidas a la presión del agua y si están en contacto con las paredes del recipiente también propagan esta presión a dichas paredes. En la teoría atómica, la presión se debe al choque de las moléculas de agua contra nuestras esferas. Estos choques se suponen aleatorios, no simultáneos e independientes. Con estas ideas podemos esperar ver algún tipo de vibración en las esferas debido a la presión. Sin embargo, es de esperar que si, en un instante dado, existe una fuerza resultante no nula de todos esos choques sobre una esfera; entonces esa fuerza será muy pequeña y en relación a la masa y a la viscosidad de la esfera al moverse en el agua provocará una aceleración imperceptible. Pero supongamos que reducimos progresivamente, en masa y en volumen, las esferas. Antes de llegar al límite del tamaño de una molécula llegaremos a tamaños en los que las esferas no serán apreciables a simple vista, pero si por medio de un microscopio. En estas condiciones se puede percibir un movimiento aleatorio atribuible a los choques de las moléculas de agua con las micro-esferas. Este es el movimiento de Robert Brown descubrió en 1827 a observar al microscopio partículas de polen (≈1 micra), en agua.

Podemos escribir la ecuación dinámica para una micro-esfera de la siguiente forma (*ecuación de Langevin*)

$$m \frac{d^2 \bar{r}}{dt^2} = -6\pi\eta a \frac{d\bar{r}}{dt} + \bar{\varepsilon}$$

el lado izquierdo es la ley Newton y el derecho es la suma de dos efectos:

1-la fuerza viscosa asociada al movimiento de una esfera en el agua a pequeñas velocidades o ley de Stokes. El parámetro  $\eta$  corresponde a la viscosidad entre la micro-esfera y el agua, y  $a$  es el radio de la micro-esfera.

2-La resultante de los choques de las moléculas contra la micro-esfera :  $\varepsilon$ . Sin este término, las micro-esferas acabarían en reposo debido a la viscosidad.

Si multiplicamos la ecuación escalarmente por la componente vectorial  $x e_x$  del

$m x e_x \cdot \frac{d^2 \bar{r}}{dt^2} = -6\pi\eta a x e_x \cdot \frac{d\bar{r}}{dt} + x e_x \cdot \bar{\varepsilon} \equiv m x \frac{d^2 x}{dt^2} = -6\pi\eta a x \frac{dx}{dt} + x \varepsilon_x$  vector de posición  $r$ ; con  $e_x$  vector unitario constante en el eje  $x$  tenemos el resultado que se muestra en la fórmula adjunta.

$$x \frac{dx}{dt} = \frac{1}{2} \frac{dx^2}{dt} \Rightarrow \frac{d}{dt} \left( x \frac{dx}{dt} \right) = \left( \frac{dx}{dt} \right)^2 + x \frac{d^2 x}{dt^2} = \frac{1}{2} \frac{d^2 x^2}{dt^2} \Rightarrow$$

$$m \frac{d^2 x^2}{dt^2} = -6\pi\eta a \frac{dx^2}{dt} + 2m \left( \frac{dx}{dt} \right)^2 + 2x \varepsilon_x$$

Evidentemente podemos hacer el mismo tratamiento y obtener un resultado similar para el resto de componentes. Note el lector que hemos preparado la expresión según vimos en el teorema del virial de cara a un tratamiento estadístico; pero ahora este tratamiento difiere notablemente debido a las características estadísticas del término asociado a la resultante de los choques moleculares  $\varepsilon_x$ . Podemos representar este término como  $\varepsilon_x(t)$ , sin embargo no podemos suponer un comportamiento “suave” de modo que, por ejemplo, podamos hacer una aproximación en serie de Taylor de  $\varepsilon_x(t)$ . Al contrario, un comportamiento previsible de esta función es que en un instante tenga un valor positivo  $\varepsilon_x(t) > 0$  y en el instante siguiente un valor negativo  $\varepsilon_x(t+dt) < 0$ . La función  $\varepsilon_x(t)$  toma valores aleatorios en cada instante de tiempo, como si fuesen números de lotería. El tratamiento analítico de esta función pasa por considerar su función de distribución de probabilidad  $f(\varepsilon_x)$ ; de modo que  $f(\varepsilon_x)d\varepsilon_x$  representa la probabilidad de que la micro-esfera esté afectada por una fuerza resultante de los impactos moleculares cuyo valor en el intervalo  $[\varepsilon_x, \varepsilon_x+d\varepsilon_x]$ . Dado que el valor corresponde a la contribución aleatoria de un número muy elevado de choques independientes, según el *teorema central de límite* la función de distribución  $f(\varepsilon_x)$  es una distribución normal o campana de Gauss con valor medio  $\langle \varepsilon_x \rangle = 0$ .

Dado el carácter estadístico de  $\varepsilon$ , podemos imaginar una experiencia de la que obtenemos un resultado y vamos repitiendo : tomar una micro-esfera y colocarla en la misma posición  $r(x,y,z)$  en el instante  $t$ . En dicho instante se evidencia un valor  $\varepsilon_x(t)$ , que será el valor de nuestra bola de lotería. Este valor implica un reajuste de las derivadas de la ecuación de Langevin. Tras una serie larga de experiencias se evidenciará la distribución de probabilidad  $f$ . Para ver la influencia de esta distribución en las derivadas, podemos multiplicar la ecuación por  $f(\varepsilon_x)d\varepsilon_x$  e integrar

$$m \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d^2 x^2}{dt^2} f(\varepsilon_x) d\varepsilon_x = -6\pi\eta\mu \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dx^2}{dt} f(\varepsilon_x) d\varepsilon_x + 2m \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 f(\varepsilon_x) d\varepsilon_x + 2x \int_{-\infty}^{\infty} \varepsilon_x f(\varepsilon_x) d\varepsilon_x$$

donde  $x$  sale de la integral ya que en nuestras experiencias el punto de observación es siempre el mismo. Además es igualmente probable un valor  $\varepsilon_x$  o  $-\varepsilon_x$  con lo que la función de distribución verifica  $f(\varepsilon_x) = f(-\varepsilon_x)$  y por tanto la última integral es nula.

$$m \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d^2 x^2}{dt^2} f(\varepsilon_x) d\varepsilon_x = -6\pi\eta\mu \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dx^2}{dt} f(\varepsilon_x) d\varepsilon_x + 2m \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 f(\varepsilon_x) d\varepsilon_x$$

Por otro lado, las operaciones diferenciales están en el contexto de una de nuestras experiencias concretas y la integral varía sobre el conjunto de estas experiencias. Un valor determinado  $\varepsilon_x$  influye en la dinámica de un caso particular, pero no afecta a la probabilidad correspondiente. Esto hace que podamos intercambiar las derivadas y las integrales

$$m \frac{d^2}{dt^2} \left( \int_{-\infty}^{\infty} x^2 f(\varepsilon_x) d\varepsilon_x \right) = -6\pi\eta\mu \frac{d}{dt} \left( \int_{-\infty}^{\infty} x^2 f(\varepsilon_x) d\varepsilon_x \right) + 2m \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 f(\varepsilon_x) d\varepsilon_x$$

Para interpretar la relación anterior, note el lector que el cálculo de las derivadas requiere considerar un entorno del punto  $x$  en el que se producen pequeñas variaciones, en este caso de las funciones  $x^2(t)$  y  $v_x(t)$ . Si consideramos el efecto de  $\varepsilon_x$  como el de un choque, similar al caso del péndulo balístico que vimos en la introducción, entonces el impacto ocurre en un intervalo de tiempo en que el cambio de posición de la micro-esfera puede considerarse despreciable. Los intervalos de espacio y tiempo que utilizaremos en el análisis de las derivadas son superiores al intervalo de tiempo y desplazamiento en que ocurre  $\varepsilon_x$ . En estas condiciones, resulta evidente que existe una relación causa-efecto entre  $x^2(t)$  y  $v_x(t)$  y  $\varepsilon_x$ : valores elevados de  $\varepsilon_x$  suponen mayores desplazamientos de las micro-esferas. De esta forma podemos interpretar el resultado en términos de promedios

$$m \frac{d^2}{dt^2} \langle x^2 \rangle = -6\pi\eta a \frac{d}{dt} \langle x^2 \rangle + 2m \langle v_x^2 \rangle$$

esta ecuación deriva del análisis estadístico de la ecuación de Langevin en un punto determinado, pero es evidente que sirve para cualquier otro punto. Además podemos generalizar este resultado para las coordenadas  $y, z$

$$\langle r^2 \rangle = \langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle + \langle z^2 \rangle; \langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle$$

$$m \frac{d^2}{dt^2} \langle r^2 \rangle = -6\pi\eta a \frac{d}{dt} \langle r^2 \rangle + 2m \langle v^2 \rangle$$

Si introducimos el promedio de energía cinética y hacemos  $u(t) = d \langle r^2 \rangle / dt$  tenemos

$$m \frac{du}{dt} = -6\pi\eta a u(t) + 4 \langle E_c \rangle \Rightarrow u(t) = \frac{4 \langle E_c \rangle}{6\pi\eta a} + C e^{-t/\tau}; \quad \tau = \frac{m}{6\pi\eta a}$$

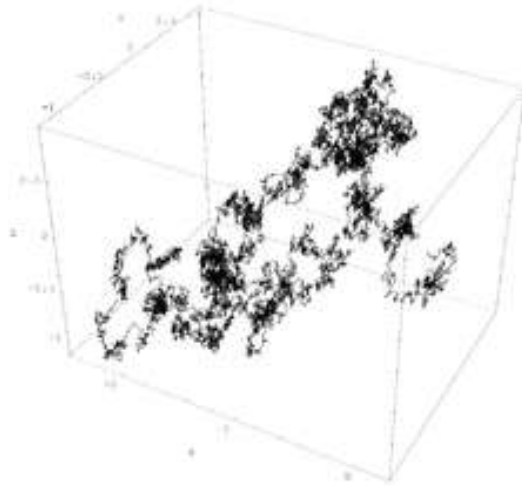
donde  $C$  es un valor constante. En las condiciones normales de observación del movimiento browniano  $\tau \approx 10^{-8}$  segundos, por lo que para  $t \gg \tau$  tenemos

$$u(t) = \frac{d}{dt} \langle r^2 \rangle \approx \frac{4 \langle E_c \rangle}{6\pi\eta a} \Rightarrow \langle r^2 \rangle \approx \frac{4 \langle E_c \rangle}{6\pi\eta a} t$$

donde suponemos que para  $t=0$  la partícula está en  $r=0$ . Si suponemos que el sistema está cercano al equilibrio termodinámico, entonces el principio de equipartición nos dice que la energía cinética promedio de una molécula se reparte por igual entre todos sus grados de libertad o formas de movimiento posibles, a razón de  $kT/2$  por grado de libertad ( $k$  es la constante de Boltzmann). Podemos aplicar esto mismo al caso de la micro-esfera en equilibrio termodinámico con el agua y asignar 3 grados de libertad correspondientes a las tres formas de movimiento sobre los ejes  $x, y, z$

$$\langle E_c \rangle = 3 \left( \frac{1}{2} kT \right) \Rightarrow \langle r^2 \rangle \approx \frac{RT}{N_A \pi \eta a} t; \quad k = R/N_A$$

Según este resultado, si colocamos un grupo de micro-esferas agrupadas, con el tiempo acabarán separándose unas de otras en un proceso que similar a la difusión de la sal en el agua.



La fórmula final refleja una relación directa entre observaciones del desplazamiento cuadrático promedio de una micro-esfera y una característica esencialmente atómica como es el número de Avogadro  $N_A$ . Esta fórmula se puede utilizar para calcular  $N_A$  a partir de las observaciones del movimiento o al revés, conocido  $N_A$  se puede calcular el desplazamiento cuadrático promedio. La figura adjunta representa el aspecto del trayecto aleatorio de una partícula browniana.