

Termodinámica del equilibrio

Uneducated Physicist

January 25, 2021

1 Introducción a la termodinámica

1.1 ¿Qué es la termodinámica?

La **termodinámica** es la parte de la física que estudia los intercambios de energía y de materia entre un **sistema**, que se describe por un número reducido de variables termodinámicas que lo caracterizan como un todo, y el **medio exterior**, que es todo aquello que no forma parte del sistema.

La termodinámica es una ciencia que estudia sistemas macroscópicos, y con macroscópicos nos referimos a sistemas con muchas partículas. Se observa que la termodinámica puede aplicarse a sistemas de naturaleza tan diferente que hace pensar que ni la estructura microscópica ni las propiedades de sus constituyentes básicos intervienen en su elaboración. Otra característica de esta ciencia es que es fenomenológica, es decir, se construye directamente sobre hechos experimentales. Al prescindir de la estructura microscópica sólo tiene en cuenta las magnitudes medibles de carácter macroscópico, y sus leyes se deducen de la experiencia de fenómenos macroscópicos.

La termodinámica permite tanto el estudio de sistemas cuyos estados son de equilibrio como de sistemas cuyos estados no son de equilibrio.

La descripción de los estados de equilibrio no requiere de dependencias espacio-temporales, dado el carácter global (no dependen de la posición) y fijo (independientes del tiempo) de las magnitudes en esos estados. Esta circunstancia simplifica enormemente el formalismo matemático al quedar reducido a sencillos métodos de derivación parcial y al uso de ecuaciones diferenciales ordinarias en sus formas más simples. En cuanto a la representación geométrica, la termodinámica, al no necesitar del espacio físico tridimensional hace uso de un **espacio de configuración** abstracto de dimensión variable cuyos ejes corresponden a las propiedades (magnitudes) macroscópicas del sistema en equilibrio.

1.2 Sistema Termodinámico

Un **Sistema termodinámico** es una parte del mundo físico (materia y radiación) que es objeto de estudio. Como para todo sistema físico, la definición de un sistema termodinámico requiere precisar su extensión espacial. La superficie que delimita el sistema recibe el nombre de **frontera, pared o contorno**. La frontera puede ser real o imaginaria, fija o móvil, abierta o cerrada, y puede cambiar de tamaño y forma.

La región fuera de la superficie frontera del sistema, con la que éste interacciona, constituye su **medio exterior, entorno o alrededores**. En algunos libros se distinguen dos tipos de medio exterior: el medio exterior inmediato constituido por aquellas partes del medio que interaccionan directamente con el sistema, y el medio exterior auxiliar, que son aquellas partes del medio que no interaccionan directamente con el sistema pero que eventualmente pueden interaccionar con él.

Se denomina **universo termodinámico** al sistema total constituido por el sistema en estudio y su medio exterior.

Un sistema termodinámico puede, a su vez, estar compuesto por varios sistemas, que reciben el nombre de **subsistemas**. Se denomina **sistema compuesto** al sistema formado por varios subsistemas. En general, a las diferentes especies químicas de las que está constituido un sistema se les da el nombre de **componentes**, y de este modo se habla de sistemas monocomponentes y multicomponentes, según que en su composición intervengan una o varias especies químicas.

Una posible clasificación de los sistemas termodinámicos respecto de la naturaleza de sus fronteras es la siguiente:

- **sistema aislado:** sistema con fronteras que impiden el intercambio de energía y de materia con su entorno.
- **Sistema cerrado:** sistema con fronteras que permiten el intercambio de energía pero impiden el intercambio de materia con su entorno.
- **Sistema abierto:** sistema con fronteras que permiten tanto el intercambio de energía como de materia con su entorno.

1.3 Interacciones termodinámicas

Experimentalmente se constata que dos o más sistemas termodinámicos pueden entrar en interacción. Esta interacción, que se denomina **interacción termodinámica**, se pone de manifiesto al observarse qué cambios en los valores de las magnitudes termodinámicas de uno de ellos, provocan (o son provocados por) cambios en los valores de las magnitudes termodinámicas de los otros. Por consiguiente, las interacciones termodinámicas están asociadas a los intercambios o transferencias de energía y de materia entre sistemas o entre un sistema y su medio exterior.

Las interacciones termodinámicas están condicionadas por la naturaleza de los sistemas y por el tipo de frontera que los separa. Se distinguen tres tipos básicos de interacción:

- **Mecánica:** caracterizada por el intercambio de energía mecánica.
- **Térmica:** caracterizada por un intercambio de energía no mecánica.
- **Material o química:** caracterizada por un intercambio de materia y/o por un cambio de composición debido a reacciones químicas.

Las interacciones se producen siempre a través de las fronteras de los sistemas, siendo siempre posible permitir o evitar tales interacciones. Por consiguiente, las paredes son entidades reales o imaginarias mediante las que se permite o impide el establecimiento de interacciones entre sistemas.

Las paredes restrictivas son las siguientes:

- **Anergónicas:** impiden la interacción mecánica.
- **Adiabáticas:** impiden la interacción térmica.
- **Impermeables:** impiden la interacción material.

Las paredes permisivas son las siguientes:

- **Diaergónicas:** permiten la interacción mecánica.
- **Diatérmicas:** permiten la interacción térmica.
- **Permeables:** permiten la interacción material.

Se denominan **ligaduras termodinámicas** al conjunto de paredes que impiden las interacciones termodinámicas, y pueden ser externas (paredes restrictivas respecto a la interacción de un sistema y su medio) e internas (paredes restrictivas respecto a la interacción entre subsistemas).

1.4 Estados de equilibrio termodinámico

Se denomina **estado** de un sistema al conjunto finito de valores de las magnitudes termodinámicas que lo caracterizan.

Se dice que dos sistemas están en un **estado de equilibrio mutuo respecto a una interacción** dada cuando, estando separados por una pared permisiva a dicha interacción, sus magnitudes termodinámicas tienen valores constantes en el tiempo. Existen tres tipos básicos de equilibrio, según sea el tipo de interacción: **equilibrio térmico**, **equilibrio mecánico** y **equilibrio material**.

Considérese un sistema en cuyo interior y entre él y su medio exterior sólo existen paredes permisivas. En estas circunstancias, se cumplirán:

- El **equilibrio mecánico externo e interno:** El primero exige que las fuerzas de interacción entre el sistema y su medio estén equilibradas y el segundo exige que también se cumpla lo anterior entre las diferentes partes del sistema. No hay desequilibrio de fuerzas entre el sistema y su entorno, ni en el interior del sistema.

- El **equilibrio térmico externo e interno**: El primero exige equilibrio térmico entre el sistema y su medio y el segundo exige equilibrio térmico entre las diferentes partes del sistema. La temperatura es la misma en todos los puntos del sistema y esta temperatura es la misma que la de su entorno.
- El **equilibrio material externo e interno**: Obliga a que todas las reacciones químicas estén equilibradas, que no existan procesos de transporte de materia de unas regiones a otras del sistema o entre el sistema y su entorno, que no existan cambios de fase o aparición de nuevas fases. Existe equilibrio material cuando la composición y la estructura interna son constantes.

Un sistema está en **equilibrio termodinámico** si se cumplen simultáneamente los equilibrios mecánico, térmico y material, tanto externos como internos.

Un sistema está en un estado de equilibrio termodinámico cuando los valores de todas sus magnitudes termodinámicas permanecen invariables en el tiempo, en tanto que no se modifiquen ni las condiciones exteriores ni la naturaleza de sus fronteras, y si al aislarlo no se producen cambios en dichos valores. Esta última condición nos permite diferenciar los estados de equilibrio de los estados estacionarios. Cuando un sistema se encuentra en un **estado estacionario** sus variables termodinámicas (intensivas y extensivas) tienen valores constantes en el tiempo, pero sus variables intensivas presentan valores diferentes dependiendo de la posición en el sistema.

Podemos dar una definición alternativa sobre el equilibrio termodinámico para aclarar la diferencia entre estado de equilibrio y estado estacionario. Un sistema aislado está en un **estado de equilibrio** cuando sus propiedades termodinámicas permanecen constantes en el tiempo.

Un sistema no aislado está en un estado equilibrio si se cumplen las dos condiciones siguientes:

1. Las propiedades macroscópicas del sistema permanecen constantes en el tiempo.
2. Cuando se suprime el contacto entre el sistema y su entorno no hay cambio alguno en las propiedades del sistema.

Si se cumple la condición 1 pero no la 2, el sistema está en un **estado estacionario**.

Un ejemplo de estado estacionario es una barra metálica cuyos extremos se mantienen a temperaturas constantes de 50°C y 40°C (mediante el contacto con dos focos térmicos). Después de un tiempo dado, la barra de metal cumple la condición 1), observándose que se ha establecido un gradiente de temperatura a lo largo de la barra. Esto es, se observa que la temperatura en cada punto de la barra tiene un valor diferente que se mantiene constante con el tiempo. Decimos que la barra se encuentra en un estado estacionario. Sin embargo, si retiramos la barra del contacto con su entorno (los focos térmicos), la temperatura en la barra cambia hasta que toda la barra adquiere una temperatura uniforme de 45°C , alcanzando la barra un estado de equilibrio.

1.5 Variables termodinámicas

La descripción de un sistema se puede hacer, en general, de dos formas: macroscópica y microscópica. La descripción macroscópica no hace uso de hipótesis sobre la estructura de la materia, efectuándose con ayuda de magnitudes físicas distintas, en general, para cada sistema, pero que tienen en común las siguientes características: su número es reducido, son sugeridas por los sentidos y se pueden medir directamente. La descripción microscópica lleva aparejados modelos sobre la estructura de la materia, y las magnitudes que se utilizan tienen las siguientes características: su número es muy elevado, no vienen sugeridas por los sentidos y no se pueden medir, en general, de forma directa.

Siendo ambas descripciones aparentemente tan distintas, existe entre ellas una estrecha relación, y cuando se aplican a un mismo fenómeno sus resultados tienen que coincidir. El vínculo de unión entre ambas descripciones se encuentra en el hecho de que la macroscópica es una descripción contraída de la microscópica.

Una teoría que utiliza el método de descripción macroscópico se denomina teoría macroscópica, mientras que se denomina teoría microscópica a aquella que utiliza la descripción microscópica. La Termodinámica es un ejemplo de teoría macroscópica.

Las propiedades macroscópicas que el sistema posee en cada estado, que sirven para describir dicho estado, se denominan **variables o coordenadas termodinámicas**. Ahora bien, para especificar el estado de un sistema no son precisas todas las variables termodinámicas, sino que sólo se necesitan algunas, ya que no todas son independientes. A estas variables que utilizamos para especificar el estado del sistema se las denomina **variables o coordenadas termodinámicas de estado**. En consecuencia, las variables termodinámicas de estado son un conjunto de variables termodinámicas medibles independientes en términos de las cuales pueden

especificarse el resto de las variables. Existe una relación funcional entre las variables de estado (una de las variables se hace dependiente del resto).

$$f(X_1, X_2, X_3, \dots) = 0$$

Un estado de equilibrio termodinámico queda especificado por el conjunto de los valores de todas las variables de estado. Es posible entonces asociar a todo sistema termodinámico un espacio afín cartesiano de dimensión igual al número de variables de estado denominado **espacio termodinámico**, tal que todo estado de equilibrio del sistema está representado por un punto en dicho espacio.

Existen otras funciones termodinámicas, tales como la energía interna o la entropía, que también tiene un valor único en cada estado de equilibrio termodinámico. Estas nuevas variables aunque no son medibles directamente, son funciones de las variables termodinámicas. Por este motivo se denominan **funciones de estado**. Por consiguiente, las funciones de estado son variables que no se consideran independientes sino función de las variables termodinámicas de estado.

Se denomina **sistema simple** a un sistema cerrado que necesita únicamente dos variables como variables de estado.

Las **variables extensivas** son variables globales (dependen del tamaño del sistema) y se caracterizan por ser aditivas (su valor para el sistema es la suma de los valores en cualquier conjunto de subsistemas en que éste se descomponga). Las **variables intensivas** son variables locales (están definidas en cada parte del sistema, siendo, por tanto, independientes del tamaño del sistema) y no son aditivas. Las variables extensivas pueden convertirse en **variables específicas** (por unidad de masa) o **variables molares** (por unidad de mol), las cuales son variables intensivas.

1.6 Cambios de estado y procesos termodinámicos

Se dice que un sistema experimenta un **cambio de estado** cuando al menos una variable de estado cambia su valor. El cambio de estado queda especificado cuando se conocen dos puntos del espacio de estados. Un cambio de estado puede estar provocado por diversas causas, como la eliminación o modificación de alguna ligadura (externa o interna) o la modificación del medio del sistema.

Un **proceso** es el camino que conecta dos puntos del espacio de estados. En general, la especificación de un proceso requiere:

- Conocimiento de los estados inicial y final.
- Sucesión de estados por los que pasa el sistema (las cuales no tienen porqué pertenecer al espacio de estados).
- Las interacciones del sistema con su medio y entre las distintas partes del sistema.

Si los estados inicial y final están infinitesimalmente próximos se habla de cambio de estado infinitesimal y a cualquiera de los caminos que los unen se le llama proceso infinitesimal. Si los estados inicial y final de un proceso coinciden se dice que el proceso es **cíclico** o que es un **ciclo**. Una clasificación de los procesos termodinámicos es la siguiente:

- **Procesos cuasiestáticos:** son procesos formados por una sucesión continua de estados de equilibrio. Por definición, el concepto de equilibrio impide el cambio, lo que implica que estos procesos no existen, es decir, son idealizaciones. En rigor, tienen lugar de una forma infinitamente lenta, es decir, tienen un tiempo infinito de realización. Aún cuando no se observan en la naturaleza, estos procesos se pueden aproximar en el laboratorio por procesos suficientemente lentos.
- **Procesos reversibles:** son procesos formados por una sucesión continua de estados de equilibrio y que se pueden invertir, de forma que tanto el sistema como su medio exterior regresan a sus respectivos estados iniciales. Un proceso reversible siempre es cuasiestático, pero no a la inversa.
- **Procesos irreversibles:** todos los procesos que no son reversibles.

Muchos procesos se nombran teniendo en cuenta alguna variable que permanece constante durante los mismos, utilizando el prefijo -iso seguido de una palabra relativa a tal variable: isotermo, isobaro, isocoro.

2 Principio cero de la termodinámica

Si alguien nos preguntara con que se mide la temperatura responderíamos "la temperatura se mide con un termómetro". Pues bien, los termómetros no miden la temperatura porque la temperatura es una propiedad abstracta que no se mide directamente. En su lugar, medimos alguna propiedad alternativa (volumen, resistencia eléctrica, radiación emitida, entre otras) cuyo valor depende de la temperatura y (utilizando la definición de la escala de temperatura y el calibrado de la propiedad medida en esa escala) deducimos un valor de la temperatura a partir de la propiedad medida. Los termómetros no miden directamente la temperatura.

2.1 Equilibrio térmico

Supóngase que dos bloques de un mismo metal, que al tacto están uno más caliente que otro, se ponen en contacto directo en un recinto aislado. La interacción entre tales bloques es una interacción térmica. Al cabo de un cierto tiempo, se observa que ambos bloques producen al tacto la misma sensación. Se dice que ambos bloques han alcanzado un estado de equilibrio común que se denomina equilibrio térmico. Aunque la sensación de caliente y frío es la primera noción de temperatura, no resulta útil para fundamentar el concepto de temperatura. Por ejemplo, si la experiencia anterior se hubiera llevado a cabo con un bloque de aluminio y otro de madera, al tocarlos el bloque de aluminio se hubiera sentido más frío, a pesar de encontrarse los dos bloques en equilibrio térmico.

Postulado de existencia de equilibrio térmico: Si dos sistemas están separados por una pared diatérmica, se observa que dichos sistemas modifican los valores de sus variables de estado hasta que alcanza, después de un tiempo suficiente, un estado de equilibrio térmico. Este estado está caracterizado por valores restringidos de las variables termodinámicas que definen a ambos sistemas.

Profundicemos en este hecho considerando dos sistemas simples A y B con variables termodinámicas de estado (X, Y) y (X', Y') , respectivamente.

Imaginemos primero que entre A y B no hay interacción térmica, esto es, están separados por una pared adiabática. El sistema A está en un estado de equilibrio, por lo que existe una relación funcional entre X e Y, la cual puede escribirse como $f_A(X, Y) = 0$, donde el subíndice A indica que la función f dependerá de parámetros del sistema A. Análogamente cuando el sistema B esté en un estado de equilibrio térmico se cumplirá una determinada relación matemática entre sus variables, $f_B(X', Y') = 0$.

Consideremos ahora que existe interacción térmica entre A y B, esto es, los sistemas A y B están separados por una pared diatérmica. Cuando se alcance un estado de equilibrio térmico entre A y B sólo serán posibles valores restringidos de sus variables termodinámicas, ya que existe una relación funcional entre las variables de estado de los dos sistemas, $f_{AB}(X, Y, X', Y') = 0$ donde el subíndice AB indica que la función f dependerá de parámetros de los dos sistemas. A efectos prácticos, el equilibrio térmico entre los dos sistemas ha hecho que se reduzca en uno el número de variables independientes del sistema total formado por A y B.

2.2 Temperatura empírica. Principio cero de la termodinámica

Principio Cero de la termodinámica: Dos sistemas en equilibrio térmico con un tercero se encuentran en equilibrio térmico entre sí.

Desde un punto de vista algebraico, el Principio Cero introduce una relación de equivalencia en el conjunto de los estados de equilibrio de un sistema, que permite clasificar tal conjunto en clases de equivalencia, existiendo una propiedad que caracteriza a cada clase de equivalencia: la de que todos los estados de una misma clase están en equilibrio térmico. Se denominará **temperatura empírica** a dicha propiedad.

En otras palabras, consideremos el espacio termodinámico asociado a un determinado sistema físico. En principio, dado que el número de estados de equilibrio de un sistema es muy elevado, podemos considerar que la representación gráfica de los estados de equilibrio del sistema ocupa una región continua. Pues bien, el Principio Cero nos va a permitir dividir esta región en subconjuntos disjuntos. Cada uno de estos subconjuntos representa estados térmicamente equivalentes, esto es, representa distintos estados de equilibrio del sistema que están en equilibrio térmico entre sí. ¿Cómo puede caracterizar cada uno de estos subconjuntos? Diciendo que existe una propiedad térmica común a todos los estados de un mismo subconjunto. Esta propiedad térmica es la **temperatura empírica**.

Empleando el Principio Cero para caracterizar los estados de equilibrio térmico entre dos sistemas se puede construir el conjunto de sus isotermas correspondientes en sus respectivos espacios termodinámicos. Se define

una **isoterma** como el lugar geométrico de todos los puntos que representan estados de equilibrio en los cuales un sistema se encuentra en equilibrio térmico con un estado de equilibrio de otro sistema.

Todos los sistemas que se encuentran en estados situados en isothermas correspondientes tienen algo en común: están en equilibrio térmico entre sí. Por ello, se puede afirmar que existe una propiedad térmica (porque la interacción entre los sistemas es exclusivamente térmica) común a todos los sistemas, que cuando tiene el mismo valor para dos sistemas, se puede concluir que dichos sistemas se encuentran en equilibrio térmico entre sí. Se denominará temperatura a dicha propiedad. En otras palabras, la **temperatura** de un sistema es una propiedad que determina si dicho sistema se halla o no en equilibrio térmico con otros sistemas.

Analicemos el concepto de temperatura desde otra perspectiva empleando el Principio Cero y el postulado de existencia del equilibrio térmico. Consideremos tres sistemas simples A, B y C con variables termodinámicas (X, Y) , (X', Y') y (X'', Y'') , respectivamente. En pocos libros se dice que las variables termodinámicas elegidas para caracterizar los estados de A, B y C deben ser variables mecánicas, eléctricas, etc, (anergónicas), esto es de carácter no térmico. Si permitimos la interacción térmica entre A y C, cuando se alcance el equilibrio térmico entre ellos existirá una relación matemática entre sus variables que puede ser escrita de forma general como $f_{AC}(X, Y, X'', Y'') = 0$. De forma similar, el equilibrio térmico entre B y C puede escribirse mediante la siguiente relación matemática $f_{BC}(X', Y', X'', Y'') = 0$. Si despejamos Y'' en las ecuaciones anteriores, escribiré

$$Y'' = g_{AC}(X, Y, X'')$$

$$Y'' = g_{BC}(X', Y', X'')$$

Por construcción matemática se tiene que $g_{AC}(X, Y, X'') = g_{BC}(X', Y', X'')$.

Si hacemos uso del Principio Cero, el equilibrio térmico entre A y C, y el equilibrio térmico entre B y C, implican el equilibrio térmico entre A y B. Es decir, cuando las variables de A y B sean X, Y, X', Y' , sus estados serán de equilibrio térmico, existiendo una relación matemática entre ellos, $f_{AB}(X, Y, X', Y') = 0$. Puesto que esta relación matemática se refiere a la misma situación de equilibrio que la descrita por la función $g_{AC}(X, Y, X'') = g_{BC}(X', Y', X'')$, la variable X'' debe poder eliminarse en esta última relación matemática y quedar reducida a $h_A(X, Y) = h_B(X', Y')$.

Aplicando una segunda vez el mismo argumento con los sistemas A y C en equilibrio con B, se obtiene que cuando los tres sistemas están en equilibrio térmico entre sí se verifican las siguientes relaciones:

$$h_A(X, Y) = h_B(X', Y') = h_C(X'', Y'') \equiv \theta$$

Estas relaciones son la condición necesaria de equilibrio térmico entre A, B y C. Estas relaciones prueban que existen tres funciones de estado de los sistemas A, B y C, que en el estado de equilibrio térmico entre ellos toman un valor común, que se denomina **temperatura empírica**, θ . En otras palabras, se puede decir que la temperatura es la propiedad física que indica si dos o más sistemas están en equilibrio térmico. Entonces, la ecuación de una isoterma del sistema será $\theta = h(X, Y)$.

2.3 Escalas de temperatura

La cuestión ahora es cómo asignar números a las distintas isothermas puesto que θ no se puede conocer, sólo se sabe que existe. Este hecho es lo que se llama establecimiento de una escala empírica de temperaturas, entre cuyos pasos se encuentra la elección de un termómetro.

1. Elección de un sistema de referencia a cuyas isothermas se les va a asignar números. A dicho sistema se le denomina **sistema termométrico o termómetro**. Se supone que los estados de equilibrio del sistema escogido pueden expresarse mediante dos variables (X, Y) .
2. Elección de una **variable termométrica**, es decir, se trata de escoger la variable que va a cambiar con la temperatura. La elección más simple posible consiste en elegir una de las dos variables de estado como fija o constante, y a la otra se la toma como variable con la temperatura
3. Elección de la **función termométrica**, es decir, de la relación que liga la temperatura con la variable termométrica: $\theta = \theta(X)$ con Y constante, ó $\theta = \theta(Y)$ con X constante.

Supóngase un termómetro con variable termométrica X. ¿Cuál es la forma analítica para la función $\theta = \theta(X)$? En principio, el único requisito es escoger una función termométrica que relacione un valor de X con un valor de θ .

Supongamos que la variable termométrica X varía con la temperatura empírica θ de la manera más sencilla posible, esto es, de forma lineal: $X(\theta) = C\theta$, donde C es una constante. El valor de C se determinará mediante

el uso de los puntos fijos. Los **puntos fijos** son estados de equilibrio de determinados sistemas, que siempre tienen lugar bajo las mismas condiciones termodinámicas y que son reproducibles en laboratorio. Los ejemplos más usuales de puntos fijos son los puntos de ebullición y de fusión de determinadas sustancias bajo una presión conocida, o los puntos de coexistencia de las tres fases (sólido, líquido y vapor) de una sustancia, es decir, los puntos triples. Habitualmente se escoge como estado de referencia el punto triple (PT) del agua, al cual se le asigna el valor de temperatura de 273.16 K. Sustituyendo este valor para la temperatura del punto triple, si el valor de X en el punto triple es X_{PT} , la ecuación que se tiene es:

$$X_{PT} = 273,16 \text{ } ^\circ\text{C} \rightarrow ^\circ\text{C} = \frac{X_{PT}}{273,16} \rightarrow \theta(X) = 273,16 \left(\frac{X}{X_{PT}} \right)$$

La razón para elegir el valor de 273.16 K para el punto triple del agua es que al hacerlo la diferencia entre los puntos de fusión del hielo y de ebullición del agua es de 100 K. A la presión atmosférica, el punto de fusión es 273.15 K y el punto de ebullición es 373.15 K.

En este momento no tenemos ningún motivo, aparte de la simplicidad, para elegir una relación lineal. La temperatura es un concepto fundamental de la termodinámica, y uno piensa lógicamente que sería conveniente definirla de forma menos arbitraria. Parte de la arbitrariedad se eliminará al definir la escala del gas ideal. Finalmente, al tratar el Segundo Principio de la termodinámica, se definirá la escala de temperatura más fundamental, la escala termodinámica.

2.4 Escala de temperatura del gas ideal

En un termómetro que emplea un gas como sustancia termométrica, la función termométrica tendrá la siguiente forma: $\theta = \theta(p, V)$. Consideremos un termómetro de gas a volumen constante. La temperatura de este dispositivo termométrico se determinaría mediante la relación

$$\theta(p) = 273,16 \left(\frac{p}{p_{PT}} \right)$$

El aspecto interesante de los termómetros de gas (a volumen constante) es que a medida que la presión del gas se reduce, las diferencias entre lecturas realizadas con distintos gases (empleados como sustancia termométrica) se van reduciendo. Encontrándose que en el límite de presión nula todos los termómetros de gas proporcionarían la misma lectura independientemente del gas empleado. Esta conducta permite definir la denominada escala del gas ideal:

$$\theta_{gi}(p) \equiv T_{gi} = 273,16 \lim_{p \rightarrow 0} \left(\frac{p}{p_{PT}} \right)$$

La unidad de temperatura en esta escala es el Kelvin (K). La conexión con el gas ideal es clara si advertimos que, a medida que la cantidad de gas en el termómetro se reduce, los gases tienen un comportamiento más próximo al del gas ideal al disminuir las interacciones intermoleculares.

La escala del gas ideal no es una escala universal. Sólo con la ayuda del Segundo Principio de la termodinámica se conseguirá disponer de una escala absoluta de temperaturas, totalmente independiente de la sustancia termométrica. La escala de temperatura del gas ideal y la escala termodinámica o absoluta coinciden numéricamente si ambas asignan el valor de 273.16 K al punto triple del agua. Por ello, se suele designar a la temperatura en la escala del gas ideal con la misma letra que en la escala termodinámica, T .

Otras escalas

Resistencia eléctrica

$$\theta(R) = 273,16 \left(\frac{R}{R_{PT}} \right)$$

Termopar

$$\theta(\varepsilon) = 273,16 \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_{PT}} \right)$$

3 Descripción termodinámica de algunos sistemas físicos

3.1 Función de estado y ecuación de estado

Cada estado de equilibrio termodinámico de un sistema físico puede ser descrito mediante varias propiedades macroscópicas del sistema. Al conjunto de propiedades macroscópicas que sirven para describir el estado termodinámico de un sistema se denominan **variables o coordenadas termodinámicas**. Experimentalmente se encuentra que para especificar el estado de un sistema no son precisas todas las variables termodinámicas, sino que sólo se necesitan algunas, ya que no todas son independientes. Estas variables independientes que utilizamos para especificar el estado del sistema se las denomina **variables o coordenadas termodinámicas de estado**.

Las variables termodinámicas de estado son un conjunto de variables termodinámicas medibles, independientes, en términos de las cuales pueden especificarse el resto de las variables, y que sirven para caracterizar a un determinado sistema físico.

Un **estado de equilibrio termodinámico** queda especificado por el conjunto de los valores de todas las variables termodinámicas de estado.

Existen otras funciones termodinámicas, tales como la energía interna o la entropía, que también tiene un valor único en cada estado de equilibrio termodinámico. Estas nuevas variables aunque no son medibles directamente, son funciones de las variables termodinámicas de estado. Por este motivo se denominan **funciones termodinámicas de estado**. En consecuencia, las funciones termodinámicas de estado son variables que no se consideran independientes sino función de las variables termodinámicas de estado.

Una vez especificado el número de variables de estado, éstas pueden escogerse de entre las variables termodinámicas del sistema en estudio. Se denomina **sistema simple** a un sistema cerrado que necesita únicamente dos variables como variables de estado.

Se denomina **ecuación térmica de estado o ecuación de estado** a la relación, en el equilibrio termodinámico, entre la temperatura, la **fuerza generalizada**, X , que se realiza sobre el sistema y el **desplazamiento generalizado**, Y , con que éste responde: $X = X(Y, \theta)$

En algunos libros de termodinámica se denomina **ecuación energética de estado** a la relación, en el equilibrio termodinámico, entre la energía interna U , la variable de desplazamiento Y y la temperatura θ , y se denotará como $U = U(\theta, Y)$.

Algunas observaciones acerca de la ecuación de estado de un sistema termodinámico:

- La ecuación de estado de un sistema se puede expresar mediante una fórmula analítica o mediante una ecuación diferencial.
- La ecuación de estado de un sistema se puede obtener teórica o experimentalmente.
- Todo sistema termodinámico tiene una ecuación de estado.
- La ecuación de estado no puede aplicarse a un sistema cuando éste no está en un estado de equilibrio termodinámico.

El Principio Cero permite introducir el concepto de **ecuación de estado**, que relaciona distintas variables de trabajo con la temperatura cuando el sistema se encuentra en un estado de equilibrio termodinámico. El Principio Cero asegura que para cada sistema en equilibrio existe una ecuación térmica de estado, aunque no puede especificar qué forma tiene.

La temperatura T de un sistema termodinámico puede expresarse en términos del resto de las variables termodinámicas, $T = T(X_1, X_2, \dots, X_n)$ donde X_1, X_2, \dots, X_n representan las variables termodinámicas extensivas e intensivas del sistema. Esta expresión matemática representa la ecuación de estado del sistema. Una posible manera de escribir dicha ecuación es escribirla de la siguiente manera: $X_1 = X_1(T, X_2, \dots, X_n)$. Un cambio infinitesimal de estado del sistema debido al cambio de las variables independientes conduciría a un cambio en la variable dependiente:

$$dX_1 = \left(\frac{\partial X_1}{\partial T} \right)_{X_2, \dots, X_n} dT + \left(\frac{\partial X_1}{\partial X_2} \right)_{T, X_3, \dots, X_n} dX_2 + \dots + \left(\frac{\partial X_1}{\partial X_n} \right)_{T, X_2, \dots, X_{n-1}} dX_n$$

3.2 Sistemas hidrostáticos

Entendemos por **sistema hidrostático** cualquier sistema de masa constante que ejerce sobre su entorno una presión hidrostática uniforme, en ausencia de efectos de superficie, gravitatorios, eléctricos y magnéticos.

Los estados de equilibrio de un sistema hidrostático pueden definirse mediante tres variables: presión p , volumen V y temperatura θ .

En el caso de un sistema hidrostático, la ecuación de estado es una relación entre las variables presión, volumen y temperatura de un sistema cerrado, $f(p, V, \theta) = 0$, o también $\theta = \theta(p, V)$, que se cumple cuando el sistema está en un estado de equilibrio. La ecuación de estado indica que para un sistema cerrado, de las tres variables (presión, volumen y temperatura) solamente dos se pueden elegir arbitrariamente. La tercera está determinada por la naturaleza del medio, y la ecuación de estado describe este hecho.

Podemos imaginar la ecuación de estado de forma que una coordenada aparezca en función de las otras dos. Por ejemplo, de esta manera:

$$V = V(\theta, p)$$

Un cambio infinitesimal de un estado de equilibrio a otro estado de equilibrio implica cambios dV , $d\theta$ y dp . Una manera de escribir la relación matemática entre dichos cambios infinitesimales es:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial \theta} \right)_p d\theta + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_\theta dp \quad (1)$$

Esta ecuación puede escribirse en términos de los denominados **coeficientes térmicos**, los cuales se refieren a las diversas derivadas parciales que pueden obtenerse a partir de la ecuación térmica de estado.

El **coeficiente de dilatación cúbica** α se define como la variación relativa del volumen del sistema con la temperatura, a presión constante:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial \theta} \right)_p \quad (2)$$

En algunos libros se define el **coeficiente de dilatación térmica** como la variación relativa de la variable de desplazamiento con la temperatura, a fuerza generalizada constante:

$$\alpha = \frac{1}{Y} \left(\frac{\partial Y}{\partial \theta} \right)_X \quad (3)$$

Para un gas, este coeficiente será la dilatación cúbica, pero para un sólido, por ejemplo, se pueden definir coeficientes de dilatación lineal, superficial y cúbica.

Se define el **coeficiente de compresibilidad isoterma** k_T como la variación relativa del volumen del sistema con respecto a la presión, a temperatura constante, cambiada de signo:

$$k_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_\theta \quad (4)$$

El volumen decrece con la presión, por lo que su derivada parcial asociada siempre es negativa. Se añade el signo negativo a la definición de k_T para que sea un término positivo.

Se define el **coeficiente piezotérmico** β como la variación relativa de la presión del sistema con la temperatura, a volumen constante:

$$\beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial \theta} \right)_V \quad (5)$$

Estos tres coeficientes térmicos no son independientes entre sí, ya que satisfacen la siguiente relación:

$$\beta = \frac{\alpha}{k_T p} \quad (6)$$

Combinando las ecuaciones (1), (2) y (4) se puede obtener la siguiente ecuación:

$$dV = \alpha V d\theta - k_T V dp \quad (7)$$

Esta ecuación puede ser considerada como la **ecuación de estado de un sistema hidrostático escrita en forma diferencial**. Es una ecuación de enorme importancia en termodinámica y que será empleada a menudo para describir el comportamiento de sólidos, líquidos y gases.

Si se consideran un estado de referencia (θ_0, p_0) y un estado genérico (θ, p) , integrando, la ecuación (7) puede escribirse como:

$$V(\theta, p) = V_0 \exp \left(\int_{\theta_0}^{\theta} \alpha d\theta - \int_{p_0}^p k_T dp \right) \quad (8)$$

Para la mayor parte de sólidos y líquidos, se puede admitir que los coeficientes térmicos son constantes (en un rango limitado de presiones y temperaturas), obteniéndose la siguiente ecuación:

$$V(\theta, p) = V_0 \exp [\alpha(\theta - \theta_0) - k_T(p - p_0)] \quad (9)$$

En el caso de muchos sólidos y líquidos se puede admitir además que tanto α como k_T son pequeños, en cuyo caso se puede realizar un desarrollo en serie de Taylor y quedándose sólo con la parte lineal, se tiene que:

$$V(\theta, p) = V_0 [1 + \alpha(\theta - \theta_0) - k_T(p - p_0)] \quad (10)$$

Si tenemos en cuenta que tanto α como k_T son positivos, esta ecuación indica que al aumentar la temperatura, a presión constante, los sólidos y los líquidos se dilatan. También indica que al aumentar la presión, a temperatura constante, los sólidos y los líquidos se comprimen.

Para un gas ideal, cuya ecuación de estado es $PV = nRT$, las eq (2) y (4) son

$$\alpha = \frac{1}{T} \quad \kappa_T = \frac{1}{p}$$

sustituyendo en eq (7) y despejando se obtiene

$$\frac{dV}{V} = \frac{dT}{T} - \frac{dp}{p}$$

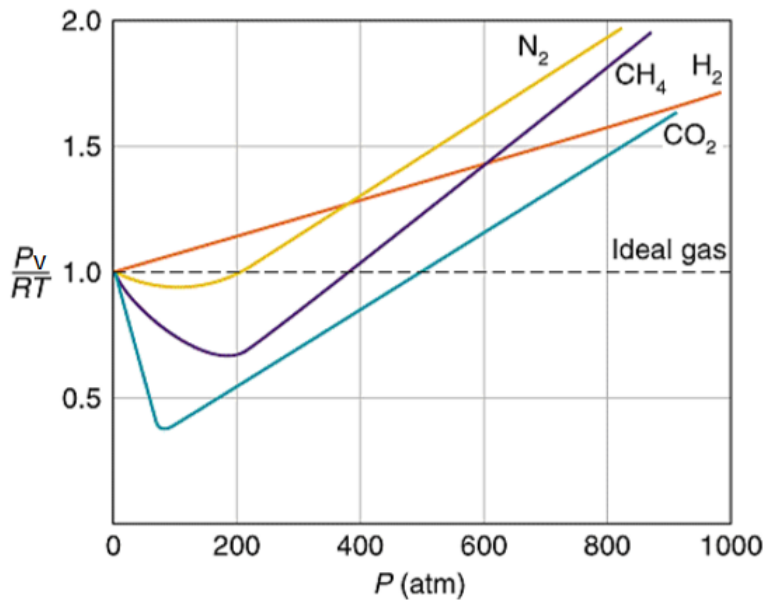


Figura 1: Diagrama de Amagat

3.3 Gases

Los gases pueden ser descritos por las ecuaciones (7) y (8). Sin embargo, debido a sus características especiales (densidad, interacción intermolecular, etc) se suelen emplear otras ecuaciones de estado para describir su comportamiento.

3.3.1 Gas ideal

En la Figura 1 se representan valores de presión, volumen y temperatura obtenidos experimentalmente empleando la misma cantidad de materia (un mol) para varios gases.

Se observa que, independientemente de la naturaleza del gas, en el límite de bajas presiones se cumple que:

$$\lim_{p \rightarrow 0} \frac{pv}{T} = R$$

donde R es conocida como constante universal de los gases, cuyo valor es 8.31 J/mol K.

Se denomina gas ideal a aquel gas que satisface, para cualquier valor de presión, la siguiente ecuación:

$$pV = nRT \quad \text{o} \quad pv = RT \quad (11)$$

donde $v = V/n$ es el volumen por número de partículas (variable intensiva).

La ecuación de estado del gas ideal, si bien es de enorme simplicidad matemática, es de aplicación restringida. Es una representación exacta de los gases sólo cuando éstos están a presiones atmosférica o subatmosférica y a temperaturas bastante superiores a sus temperaturas de condensación o ebullición. Es decir, la ecuación del gas ideal es una aproximación a ecuaciones de estado más exactas, que deben ser empleadas cuando los gases están a presiones altas y temperaturas bajas.

El gas ideal es un modelo en el que se considera que las moléculas ocupan un volumen despreciable y entre las que no existen fuerzas de interacción. Evidentemente, el gas ideal no existe. En general, la mayor parte de los gases se aproximan al modelo del gas ideal, tanto más cuanto mayor sea la temperatura o cuanto menor sea la presión. En el límite de baja presión, las moléculas están relativamente alejadas unas de otras de modo que se puede admitir que no interaccionan entre sí. En el límite de temperaturas altas se puede considerar que la energía potencial de las moléculas es mucho menor que su energía cinética, por lo que la interacción entre partículas es despreciable.

Las derivadas de la ecuación (11) conducen a las siguientes relaciones matemáticas:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{p} = \frac{v}{T} \rightarrow \alpha = \frac{1}{T} \quad (12)$$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T = -\frac{RT}{p^2} = -\frac{v}{p} \rightarrow k_T = \frac{1}{p} \quad (13)$$

Estas ecuaciones nos dicen que la dilatación térmica de un gas ideal es mayor cuanto menor es la temperatura y que la compresibilidad de un gas ideal es mayor cuanto menor es la presión.

La ecuación del gas ideal está estrechamente relacionada con el hecho de que, en el límite de bajas presiones (baja densidad molecular), los gases pueden ser descritos por leyes sencillas. Veamos en detalle cuáles son estas leyes.

La ley de Boyle-Mariotte puede ser descrita por la siguiente ecuación:

$$V = \frac{k}{p} \quad (T = cte, n = cte) \quad (14)$$

donde k es una constante que depende de la temperatura y de la cantidad de gas. Esta ecuación indica que, para una cantidad fija de gas a una temperatura constante, el volumen y la presión son inversamente proporcionales. Nótese que las ecuaciones (13) y (14) son equivalentes.

Una investigación cuidadosa muestra que la ley de Boyle-Mariotte se cumple en los gases sólo de forma aproximada, y que las desviaciones de esta ley se aproximan a cero en el límite de presión cero. La ley de Boyle puede entenderse considerando que un gas consiste en un número enorme de moléculas moviéndose de forma prácticamente independiente unas respecto a otras. La presión ejercida por el gas se debe a los choques de las moléculas del gas contra las paredes del recipiente que lo contiene. Si se reduce el volumen, las moléculas chocan con las paredes con más frecuencia y, por consiguiente, aumenta la presión. La ley de Boyle-Mariotte puede deducirse empleando un modelo en el que se considera que el gas está formado por partículas sin interacción mutua. En realidad, las moléculas del gas ejercen fuerzas entre sí, por lo que la ley de Boyle no se cumple con exactitud. En el límite de densidad cero (cuando la presión tiende a cero o la temperatura a infinito), las moléculas del gas están infinitamente separadas unas de otras, las fuerza intermoleculares se anulan y la ley de Boyle-Mariotte se cumple exactamente. Se dice que en el límite de densidad cero el gas se convierte en ideal.

La ley de Charles o de Gay-Lussac establece que el volumen de un gas aumenta linealmente con la temperatura a presión constante para una cantidad fija de gas:

$$V = bT \quad (p = \text{cte}, n = \text{cte}) \quad (15)$$

donde b es una constante que depende de la presión y de la cantidad de gas. El significado de esta ley consiste simplemente en que las expansiones o dilataciones térmicas de los gases son muy similares. Nótese que las ecuaciones (12) y (15) son equivalentes. La explicación molecular se encuentra en el hecho de que un aumento de temperatura en un gas hace que las moléculas se muevan más rápidamente y choquen con las paredes con mayor fuerza y frecuencia. Por consiguiente, el volumen debe aumentar si la presión permanece constante.

La ley de Avogadro es:

$$V = an \quad (T = \text{cte}, p = \text{cte}) \quad (16)$$

donde a es una constante que depende de la temperatura y de la presión. Esta ley indica que el volumen de un gas es proporcional a la cantidad de materia del mismo, si la presión y la temperatura permanecen constantes. También podría enunciarse diciendo que todos los gases ideales en las mismas condiciones de volumen, temperatura y presión tienen el mismo número de moles.

Combinando las tres leyes se obtiene la ecuación de estado del gas ideal (con el valor adecuado de R). Por ello, es habitual definir los gases ideales diciendo que son aquéllos que satisfacen exactamente las leyes de BoyleMariotte, de Gay-Lussac y de Avogadro.

3.3.2 Teoría cinética de los gases

Uno de los objetivos de la física es el establecimiento de relaciones de las propiedades de la materia con las propiedades de los átomos individuales que componen aquélla. Con el fin de desarrollar una teoría microscópica de los gases se va representar un gas por un modelo sencillo. El rasgo más importante del modelo es que las moléculas o átomos de un gas van a ser considerados como partículas puntuales que se comportan independientemente excepto en los breves momentos cuando chocan entre ellas o con las paredes del recipiente que contiene el gas. Además, como las moléculas del gas ejercen fuerza sólo durante las colisiones, todas las propiedades macroscópicas del gas deben ser consecuencias principalmente del movimiento independiente de la molécula. Esta es la razón por la que al modelo se le denomina teoría cinética de los gases.

Considere N moléculas, todas de la misma masa m , contenidas en un recipiente cúbico de volumen V . En primer lugar estamos interesados en estimar la presión del gas, es decir, la fuerza por unidad de área sobre las paredes del recipiente, debida a los impactos moleculares. Hacemos una primera simplificación: todas las moléculas se mueven a lo largo de tres coordenadas cartesianas perpendiculares a la caja, y tienen la misma velocidad c . A continuación, consideramos un cilindro imaginario que se extiende perpendicularmente desde una de las paredes. La base del cilindro tiene una superficie de área arbitraria A . La altura del cilindro es ct , donde c es la velocidad molecular y t es un intervalo de tiempo arbitrario. El cilindro tiene una propiedad importante: contiene todas las moléculas que chocan con la pared en el intervalo temporal t .

La fuerza experimentada por una molécula en un choque con la pared está dada por la segunda ley de Newton:

$$f = ma = m \frac{\Delta c}{\Delta t} = \frac{\Delta(mc)}{\Delta t}$$

donde a es la aceleración experimentada por la molécula en la colisión. Esta ecuación nos indica que la fuerza experimentada por una molécula en un choque con la pared es igual al cambio de su momento por unidad de tiempo. En lugar de calcular el cambio de momento de una molécula por unidad de tiempo, calcularemos el cambio de momento de una molécula por colisión y después multiplicaremos esto por el número de choques con la pared por unidad de tiempo. Es decir, la fuerza es el cambio del momento por impacto multiplicado por el número de impactos en la unidad de tiempo.

El cambio del momento que ocurre en una colisión se puede calcular como el momento que tiene la molécula después del choque menos el momento que tenía antes del choque. Inicialmente, la molécula va hacia la pared con un momento mc . Después del choque su velocidad es opuesta en sentido pero con el mismo módulo y dirección, es decir, el momento final es $-mc$. Por lo tanto, el cambio de momento de la molécula en la colisión es:

$$\Delta(mc) = -mc - mc = -2mc$$

Este es el cambio del momento de la molécula, y el cambio de momento de la pared es el mismo pero cambiado de signo, $2mc$, puesto que el momento se conserva si el choque es elástico.

El volumen del cilindro es Act y, dado que el número de moléculas por unidad de volumen es N/V , el número total de moléculas en el cilindro es $NAct/V$. De éstas, sin embargo, sólo un sexto se está moviendo hacia la pared, ya que únicamente un tercio se mueve a lo largo de cualquiera de los tres ejes coordenados, y sólo una mitad de éstas se mueve hacia la pared y la otra mitad a la opuesta. En consecuencia, el número de moléculas que chocan con la superficie de área A es:

$$\frac{NAct\Delta t}{6V}$$

La fuerza total sobre A es:

$$F = 2mc \frac{1}{6} \frac{NAct}{V} = \frac{1}{3} \frac{NmAc^2}{V}$$

La presión es la fuerza por unidad de área:

$$p = \frac{F}{A} = \frac{1}{3} \frac{Nmc^2}{V}$$

Esta ecuación puede ser descrita como:

$$pV = \frac{1}{3} Nmc^2 = \frac{2}{3} N \left(\frac{mc^2}{2} \right)$$

Con objeto de obtener una ecuación aún más general, en esta expresión podemos reemplazar la velocidad de una molécula por la velocidad media de las moléculas, obteniendo la siguiente ecuación aún más general:

$$pV = \frac{2}{3} nN_A \left(\frac{m\bar{c}^2}{2} \right) \quad (17)$$

donde además hemos sustituido el número de moléculas, N por el producto del número de moles n por el número de Avogadro N_A . Esta ecuación nos dice que la presión (magnitud macroscópica, medible) está relacionada con la densidad molecular y con la energía cinética molecular media (magnitud microscópica, no medible). De manera que si medimos la presión de un gas y conocemos su densidad (la densidad molecular se puede calcular a partir de la densidad másica), podemos hacer una estimación de la energía media de sus moléculas.

Si comparamos las ecuaciones (11) y (17) obtenemos la siguiente ecuación:

$$RT = \frac{2}{3} N_A \left(\frac{m\bar{c}^2}{2} \right) \quad (18)$$

Si $m\bar{c}^2/2$ es la energía cinética media de una sola molécula, la cantidad $N_A(m\bar{c}^2/2)$ es la energía cinética de un mol de moléculas. Por consiguiente, hemos encontrado una expresión para la energía cinética de traslación de un mol de gas:

$$N_A \left(\frac{m\bar{c}^2}{2} \right) = \frac{3}{2} RT \quad (19)$$

Hemos encontrado que la temperatura del gas está relacionada con la energía cinética media de las moléculas del gas. Si dividimos ambos miembros de la ecuación por el número de Avogadro, obtenemos:

$$\frac{m\bar{c}^2}{2} = \frac{3}{2} kT \quad (20)$$

donde $k = R/N_A$ es la constante de los gases por molécula, denominada constante de Boltzmann. Esta última ecuación nos dice que la temperatura es una medida de la energía cinética media de las moléculas del gas. A pesar de las simplificaciones que se han considerado, este resultado es general. En cualquier gas, en el que la energía potencial de sus moléculas puede ser despreciable comparada con la energía cinética de las mismas, la temperatura puede ser considerada como una medida de la energía interna del gas.

3.4 Factor de compresibilidad

En esta sección mostraremos que los gases ideales pueden ser usados como referencia, es decir, las propiedades de los gases pueden expresarse en función de las correspondientes a los gases ideales, de modo que la comparación de unas y otras permitan comprender mejor el comportamiento de los primeros.

Se define el **factor de compresibilidad, Z** , como:

$$Z \equiv \frac{(pv)_{real}}{(pv)_{ideal}} = \frac{(pv)_{real}}{RT} \quad (21)$$

El factor de compresibilidad cuantifica la desviación del comportamiento de un gas con respecto al comportamiento del gas ideal. Esto es, se utiliza para comparar el comportamiento de un gas respecto al establecido por la ecuación de los gases ideales. El factor de compresibilidad es adimensional y vale la unidad para el gas ideal.

En la Figura 1 se muestra el factor de compresibilidad de varios gases en función de la presión. Se observa que, en el límite de bajas presiones, la desviación con respecto al gas ideal tiende a 0. En cambio, a presiones altas, la desviación con respecto al comportamiento del gas ideal puede ser significativa.

En la Figura 3.2 se muestra, como ejemplo, la representación gráfica de las isothermas típicas de un gas en un diagrama Z - p . La conducta observada en esta figura es el comportamiento general: se encuentra una familia de isothermas diferentes que coinciden todas en el valor $Z = 1$ para $p = 0$. En consecuencia, se puede decir que los resultados experimentales indican que:

$$\lim_{p \rightarrow 0} Z = \lim_{p \rightarrow 0} \frac{pv}{RT} = 1 \quad (22)$$

para cualquier T fija y para cualquier gas.

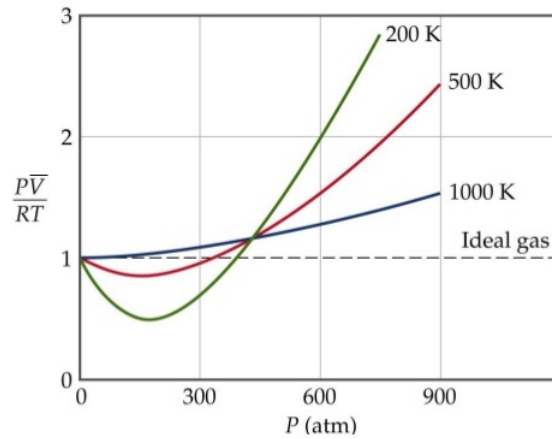


Figura 3.2 Factor de compresibilidad de un gas real a distintas temperaturas

3.5 Sistemas elásticos

La descripción termodinámica se realiza en función de la tensión elástica τ (N), la longitud del sistema L (m) y la temperatura T (K). Para simplificar el tratamiento termodinámico sólo consideraremos sistemas unidimensionales, de manera que, todas las magnitudes vectoriales serán tratadas como escalares. Si un sistema experimenta un cambio infinitesimal de estado, el cambio infinitesimal de longitud es:

$$dL = \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_{\tau} dT + \left(\frac{\partial L}{\partial \tau} \right)_{T} d\tau$$

Las derivadas parciales que aparecen en esta ecuación pueden relacionarse con coeficientes térmicos. Se define el coeficiente de dilatación lineal α_L como:

$$\alpha_L = \frac{1}{L} \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_{\tau}$$

El módulo de Young isoterma Y se define como:

$$Y = \frac{L}{A} \left(\frac{\partial \tau}{\partial L} \right)_{T}$$

donde A es la sección transversal del alambre. Combinando las tres últimas ecuaciones se obtiene la ecuación de estado de un sistema elástico unidimensional en forma diferencial:

$$dL = \alpha_L L dT + \frac{L}{AY} d\tau$$

Si es preciso integrar esta ecuación, para un intervalo pequeño de temperatura, los dos coeficientes térmicos pueden considerarse como constantes. Para numerosos sistemas elásticos se cumple la ley de Hooke:

$$\tau = \tau(L) = C(L - L_0)$$

donde C es una constante y L_0 es la longitud a tensión nula.

3.6 Ecuaciones de Virial

Desarrollamos la ecuación (22) en serie de potencias de p

$$pv = RT + B'p + C'p^2 + \dots$$

donde B' , C' , ... son funciones exclusivamente de la temperatura. Si ahora desarrollamos en potencias de v

$$pv = A + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \dots$$

$$Z = \frac{pv}{RT} = 1 + \frac{B''}{v} + \frac{C''}{v^2} + \dots$$

A , A' , A'' , B , B' , ... son los denominados **coeficientes de Virial**. Estos van a representar correcciones respecto al modelo del gas ideal. Se ha demostrado a través de razonamientos mecano-estadísticos que están relacionados con las interacciones intermoleculares que serán despreciadas en el modelo del gas ideal, de tal manera que si $A = RT$ no considera interacción, entonces $B \equiv$ interacciones binarias, $C \equiv$ interacciones entre 3 moléculas, ...

Propiedades

- Son independientes de la presión
- $A \gg \frac{B}{v} \gg \frac{C}{v^2} \gg \dots$

Tomando el desarrollo hasta el 2º término

$$pv = RT \left(1 + \frac{B}{v} \right)$$

Si la densidad es baja (escasa interacción) recuperamos el caso ideal. Para densidades altas se añadirán más términos.

4 Trabajo termodinámico

4.1 Trabajo en termodinámica

En termodinámica, el trabajo realizado por las fuerzas que actúan sobre un sistema puede provocar básicamente dos efectos:

1. Cambiar su energía cinética y/o su energía potencial como un todo respecto a un sistema de referencia externo. Este trabajo recibe el nombre de **trabajo mecánico**.
2. Cambiar su estado termodinámico. Este trabajo recibe el nombre de **trabajo termodinámico**.

Por ejemplo, si empujo una silla que estaba en reposo y modifico su energía cinética, o levanto una silla y modifico su energía potencial, estoy realizando trabajo. En tanto en cuanto no cambien su presión, volumen o temperatura, será trabajo mecánico. En cambio, si estiro una goma y cambian su longitud y/o su temperatura, estoy realizando trabajo termodinámico.

Con objeto de relacionar el trabajo con la energía y con los intercambios de energía resulta conveniente considerar una definición más general de trabajo termodinámico. En el contexto del Primer Principio, se mostrará que el trabajo es un método de intercambio de energía a través de la frontera de separación de un sistema y su medio exterior (o de dos o más sistemas) cuando entre ellos existe sólo interacción mecánica. Una interacción mecánica es aquella interacción que es expresable en términos de una fuerza y el desplazamiento del punto de aplicación de la misma. Es importante resaltar que el trabajo no es una forma de energía, es un proceso de intercambio de energía entre sistemas, o entre un sistema y su entorno. El trabajo no es una propiedad del sistema (no puede decirse que el sistema tiene un trabajo W).

Nosotros sólo consideraremos sistemas en los que las fuerzas que actúan sobre ellos efectúan únicamente trabajo termodinámico. Para abreviar nos referiremos al trabajo termodinámico simplemente como trabajo.

La expresión matemática del trabajo en un proceso infinitesimal es:

$$\delta W = \bar{F}_{ext} \cdot d\bar{r} \quad (23)$$

donde \bar{F}_{ext} es la fuerza que ejerce el medio exterior sobre el sistema y $d\bar{r}$ el desplazamiento infinitesimal del punto de aplicación de la fuerza. Con la diferencial inexacta ponemos de manifiesto que el cálculo del trabajo depende del proceso. En el caso de que el proceso sea finito y el sistema cambie desde un estado inicial 1 hasta un estado final 2, el trabajo se calculará como

$$W(1 \rightarrow 2) = \int_1^2 \bar{F}_{ext} \cdot d\bar{r} \quad (24)$$

Si el trabajo es un modo de intercambiar energía entre un sistema y su entorno, conviene aclarar si estas transferencias de energía se van a contabilizar como ganancias o pérdidas de energía para el sistema. Habitualmente, cuando al realizar trabajo el sistema gana energía, el trabajo se considera positivo. En cambio, cuando al realizar trabajo el sistema pierde energía, el trabajo se considera negativo.

4.2 Trabajos en sistemas hidrostáticos

En el caso de un sistema hidrostático, se suele considerar el caso de un fluido (gas o líquido) encerrado en un dispositivo cilindro+émbolo, para presentar en términos sencillos la expresión matemática del trabajo.

Dado que el trabajo termodinámico cambia el estado termodinámico del sistema, parece razonable intentar relacionar el trabajo con las variables termodinámicas del sistema. En el caso de un sistema hidrostático las variables son presión, volumen y temperatura. Es fácil probar que en el caso de que un fluido cambie su volumen en $dV = A dx$ al desplazarse el pistón dx , el trabajo realizado por el medio exterior sobre el fluido puede escribirse como:

$$\delta W = -P_{ext} dV \quad (25)$$

donde A es el área del pistón y P_{ext} es la presión exterior, la cual está relacionada con la fuerza que la cara interna del pistón ejerce sobre el fluido $F_{ext} = P_{ext} A$. La ecuación (24) recibe el nombre de **trabajo elemental para un sistema hidrostático**. El signo menos aparece para que esta expresión sea coherente con el criterio de signos expuesto anteriormente. El trabajo es positivo ($\delta W > 0$) en una compresión ($dV < 0$). Se dice que el medio exterior realiza trabajo sobre el sistema, se ha producido una transferencia de energía del medio exterior al sistema. Por el contrario, el trabajo es negativo ($\delta W < 0$) en una expansión ($dV > 0$). Se dice que el sistema realiza trabajo sobre el medio exterior, se ha transferido energía del sistema a su medio exterior.

Si el proceso es reversible, este se compone por subprocesos infinitesimales que se encuentran también en equilibrio. Entonces, en cada subproceso, el sistema se encuentra en equilibrio termodinámico, de manera que $P_{ext} = P$, donde P es la presión del fluido, la cual es uniforme en todo el sistema al encontrarse éste en equilibrio. Se tiene entonces que el trabajo en un proceso infinitesimal reversible para un sistema hidrostático con ecuación de estado $P = P(T, V)$ es

$$\delta W_{rev} = -P(T, V)dV \quad (26)$$

Cuando el sistema experimenta un proceso finito desde un estado 1 hasta un estado 2 el trabajo se calcula a partir de la integración de esta ecuación:

$$W_{rev}(1 \rightarrow 2) = - \int_1^2 P(T, V)dV \quad (27)$$

Esta ecuación permite comprender la utilidad de los diagramas $P - V$ para representar estados de equilibrio y procesos cuasiestáticos de un sistema hidrostático. En particular, los procesos reversibles están representados por curvas, y el trabajo realizado en dichos procesos será simplemente la integral asociada a dicha curva (El área bajo la curva). Mostraremos a continuación cómo calcular el trabajo en algunos casos sencillos. Recordamos que las condiciones de validez son: sistema cerrado, ausencia de campos externos y proceso reversible.

Proceso isocoro: $W_{rev} = 0$ porque el volumen del sistema no cambia.

Proceso isobaro: Dado que la presión permanece constante ($P_1 = P_2 = P$)

$$W_{rev} = - \int_1^2 P(T, V)dV = -P(V_2 - V_1)$$

Proceso isotermo en un gas ideal. La expresión del trabajo queda

$$W_{rev} = - \int_1^2 \frac{nRT}{V}dV = -nRT \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) = nRT \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right) \quad (28)$$

donde $T_1 = T_2 = T$.

Fases condensadas: Dado que $dV = \alpha V dT - k_T V dP$, se tiene

$$\delta W_{rev} = -\alpha PV dT + k_T PV dP \quad (29)$$

En el caso de sólidos y líquidos isótropos tenemos la ventaja de que sus coeficientes de dilatación térmica y de compresibilidad isoterma son prácticamente constantes, haciendo que las integrales a resolver sean sencillas. Además supondremos que el cambio de volumen es despreciable. Para un proceso isobaro, tenemos que

$$W_{rev} = - \int_1^2 \alpha PV dT \approx -\alpha PV(T_2 - T_1) \quad (30)$$

Para un proceso isotermo tenemos

$$W_{rev} = \int_1^2 k_T PV dP \approx \frac{1}{2} k_T \bar{V} (P_2^2 - P_1^2) \quad (31)$$

Sin aproximar es necesario buscar la dependencia de V sobre P .

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \Rightarrow \int_{V_0}^V \frac{dV}{V} = - \int_{P_0}^P \kappa_T dP \rightarrow \ln \left(\frac{V}{V_0} \right) = -\kappa_T (P - P_0)$$

entonces

$$V = V_0 \exp[\kappa_T (P_0 - P)] \equiv V(P) \quad a \quad T = cte$$

Utilizando esta expresión en la (31)

$$W_{rev} = \int_{P_0}^P \kappa_T PV dP = \int_{P_0}^P \kappa_T PV_0 \exp[\kappa_T (P_0 - P)] dP = \kappa_T V_0 \int_{P_0}^P P \exp[\kappa_T (P_0 - P)] dP$$

$$W_{rev} = -V_0 \left[\left(P + \frac{1}{\kappa_T} \right) \exp\{\kappa_T (P_0 - P)\} - P_0 - \frac{1}{\kappa_T} \right]$$

donde $W = W(P)$ y $V_0 \equiv V_1$, $P_0 \equiv P_1$ y $P \equiv P_2$.

Las ecuaciones (26) y (27) no son válidas para procesos cuasiestáticos. Consideremos el sistema gas + cilindro + émbolo. Imaginemos que el gas está en un estado inicial y que queremos que se expanda hasta alcanzar un nuevo estado de equilibrio, para ello disminuimos la presión exterior sobre el émbolo permitiendo que éste se deslice. En una expansión el gas disminuye su energía interna. Si existe rozamiento entre el émbolo y el cilindro, parte del trabajo que el gas realiza es contra las fuerzas de rozamiento. En estas condiciones, el gas gasta parte de su energía interna en vencer las fuerzas de rozamiento. En cambio, si no existe fricción, todo el trabajo que el gas realiza es contra la presión exterior y la disminución de la energía interna del gas es debida exclusivamente a la transferencia que realiza al medio exterior. En este caso, es posible encontrar una expresión sencilla para estimar el trabajo en términos de las variables del gas si el proceso es cuasiestático, ya que la presión del gas está bien definida y es uniforme en todo el gas. En otras palabras, la expansión ha de ser reversible.

Las dos características de un proceso reversible son: (i) el proceso puede ser considerado como una sucesión continua de estados de equilibrio (proceso cuasiestático), (ii) el proceso puede ser invertido de tal manera que tanto el sistema como su medio exterior recuperan sus respectivos estados iniciales.

Aunque un proceso cuasiestático es una idealización, ¿Podemos llevar a cabo un proceso cuasiestático? ¿Puede haber procesos naturales que pueden ser considerados como cuasiestáticos? Tendríamos que conseguir que el proceso ocurriera suficientemente despacio para poder admitir que el sistema está en todo momento en estados de "pseudo-equilibrio". Esto puede conseguirse haciendo que las diferencias entre las variables intensivas del sistema y de su medio exterior difieran sólo infinitesimalmente (las diferencias en el interior del sistema también tienen que ser infinitesimales).

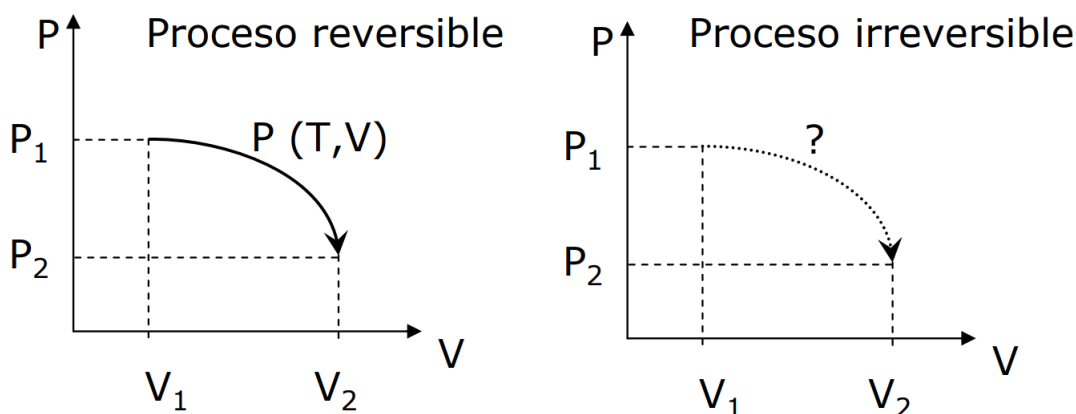
¿Cómo devolvemos tanto el sistema como su medio exterior a sus respectivos estados iniciales? La "inversión temporal termodinámica" es más fuerte o restrictiva que la "inversión temporal mecánica". En mecánica, basta con hacer $t \rightarrow -t$ y examinar si las ecuaciones del movimiento devuelven el sistema a su estado inicial para poder afirmar que el proceso es reversible o no. En termodinámica, para que el proceso sea "invertible" tanto el sistema como su entorno han de ser devueltos a sus estados iniciales. En la práctica se observa que la aparición de ciertos efectos imposibilitan devolver el sistema+medio exterior a su estado inicial. Estos efectos reciben el nombre de efectos disipativos (es posible establecer una relación entre los efectos disipativos y la entropía). La existencia o aparición de efectos disipativos impide que un proceso sea reversible.

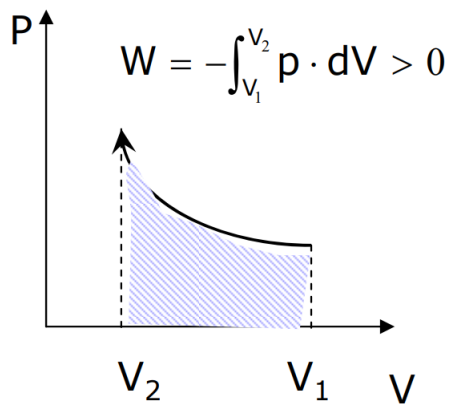
En definitiva, si en un proceso las variaciones o las diferencias en las variables intensivas son infinitesimales y no aparecen efectos disipativos, el proceso puede ser considerado como reversible. En cambio, si existen diferencias finitas en las variables intensivas o aparecen efectos disipativos el proceso no es reversible.

Representación termodinámica del trabajo hidrostático

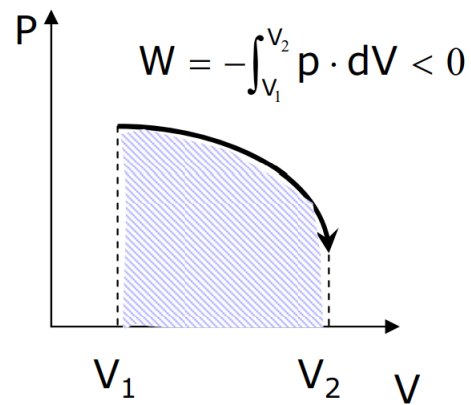
En un proceso de compresión $W = - \int_1^2 P dV$. Como en una compresión $dV < 0 \Rightarrow W > 0$

En un proceso de expansión $W = - \int_1^2 P dV$. Como en una expansión $dV > 0 \Rightarrow W < 0$

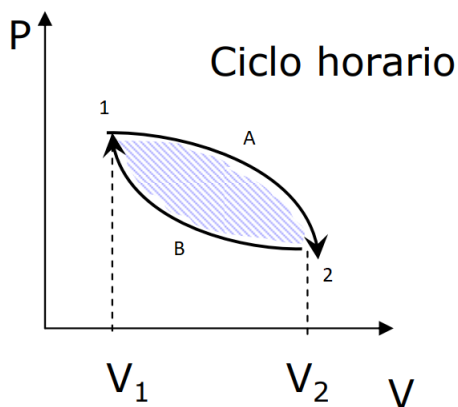




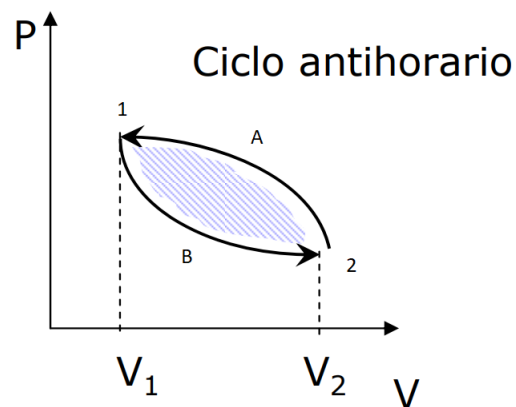
Proceso de compresión



Proceso de expansión



Trabajo **neto** < 0



Trabajo **neto** > 0

En un proceso cíclico en el sentido horario $W_{neto} = W_A + W_B$ con $|W_A| > |W_B|$ donde

$$\left. \begin{array}{l} W_A < 0 \text{ (expansion)} \\ W_B > 0 \text{ (compression)} \end{array} \right\} \Rightarrow W_{neto} < 0$$

En un proceso cíclico en el sentido antihorario $|W_A| > |W_B|$ donde

$$\left. \begin{array}{l} W_A > 0 \text{ } dV < 0 \\ W_B < 0 \text{ } dV > 0 \end{array} \right\} \Rightarrow W_{neto} > 0$$

Como $\oint \delta W = W_{neto} \neq 0$, W no es una función de estado y, por lo tanto, no depende de las variables de estado, sino del camino.

Extra:

$$PV = nRT \Rightarrow \frac{dP}{dV} = -\frac{nRT}{V^2} \Rightarrow dV = -\frac{V^2}{nRT} dP$$

entonces

$$PdV = -P \frac{V^2}{nRT} dP = -\frac{nRT}{V} \frac{V^2}{nRT} dP = -V dP$$

por lo que el trabajo hidrostático de un proceso isoterma reversible puede expresarse como

$$W_{rev} = - \int_{V_1}^{V_2} P dV = \int_{P_1}^{P_2} V dP$$

4.3 Trabajo en algunos sistemas simples

El trabajo en el estiramiento y acortamiento reversible de un hilo elástico estirado es:

$$\delta W_{rev} = \tau dL$$

donde $\tau \equiv \tau(T, L)$ es la **tensión elástica** o **fuerza recuperadora** y L la longitud.

El trabajo en el estiramiento y acortamiento reversible de una lámina superficial es:

$$\delta W_{rev} = \sigma dA$$

donde $\sigma [N/m]$ es la tensión superficial y $A [m^2]$ es el área.

El trabajo en la polarización reversible de un dieléctrico sólido es:

$$\delta W_{rev} = E d\Pi$$

donde E es campo eléctrico y Π la polarización.

El trabajo en la imanación reversible de un sólido paramagnético es:

$$\delta W_{rev} = \mu_0 H dM$$

donde μ_0 es la permeabilidad magnética del vacío, H es el campo magnético y M la imanación.

Se observa que en todas las expresiones del trabajo la estructura matemática es del tipo:

$$\delta W = Y dX \quad (32)$$

donde X es una variable extensiva que recibe el nombre de **desplazamiento generalizado**, e Y es una variable intensiva que recibe el nombre de **fuerza generalizada**. En algunos textos la ecuación anterior recibe el nombre de **expresión general del trabajo**. El trabajo asociado al cambio de las variables de configuración X e Y recibe el nombre de **trabajo de configuración**. En el caso de que en un sistema haya n fuerzas actuando

$$\delta W = \sum_{i=1}^n Y_i dX_i$$

Ejemplo: el trabajo de configuración de un gas paramagnético en un cilindro provisto de un émbolo móvil sometido a un campo magnético es

$$\delta w = -PdV + \mu_0 H dM$$

4.4 Trabajo en algunos procesos irreversibles

El cálculo del trabajo en los procesos irreversibles es, en general, imposible de hacer. Sin embargo, en unos pocos casos se puede realizar el cálculo fácilmente.

Trabajo de configuración irreversible

La expresión que se tiene que utilizar es $W = - \int_1^2 P_{ext} dV$

Proceso isocoro. Como el volumen del sistema no cambia se tiene que $W = 0$

Proceso a presión exterior constante. Es un proceso bastante frecuente en el que un gas se expande frente a una presión exterior constante no nula. El trabajo es:

$$W = -P_{ext} \int_1^2 dV = -P_{ext}(V_2 - V_1)$$

En el caso particular en el que la presión exterior es nula, el proceso recibe el nombre de expansión libre o expansión en vacío. Como $P_{ext} = 0$, se tiene que $W = 0$.

Si el sistema es un gas ideal y la expansión a presión exterior constante se realiza a temperatura constante ($T_1 = T_2 = T$), se tiene que

$$W = -p_{ext}(V_2 - V_1) = -P_{ext} \left(\frac{nRT}{P_2} - \frac{nRT}{P_1} \right)$$

Frecuentemente, el valor de la presión final del gas es el mismo que el valor de la presión exterior ($P_2 = P_{ext}$), en cuyo caso la ecuación anterior puede escribirse como:

$$W = -nRT \left(1 - \frac{P_{ext}}{P_1} \right)$$

Trabajo disipativo

Existen otras formas de interacción mecánica entre un sistema hidrostático y su medio exterior. Por ejemplo, si agitamos un fluido o hacemos funcionar una resistencia eléctrica sumergida en él. En ambos casos, decimos que se ha realizado un trabajo disipativo. Este trabajo se caracteriza por ser irreversible. El valor del trabajo es siempre positivo ya que el sistema siempre recibe energía. El trabajo disipativo no puede expresarse en función del cambio de las variables termodinámicas del sistema sobre la cual se realiza. En general, este trabajo irreversible está relacionado con la agitación térmica microscópica y con la aparición de flujos macroscópicos de calor.

Si consideramos las posibles contribuciones al trabajo, podemos generalizar la expresión del trabajo como

$$W_T = W_{configuracion} + W_{disipativo}$$

5 Primer principio de la termodinámica

5.1 Trabajo adiabático. Energía interna

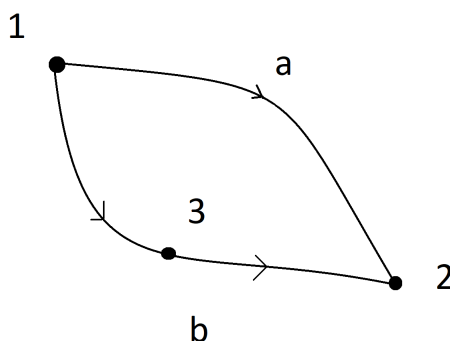
Considérese un sistema cerrado que únicamente presenta interacción mecánica con su medio exterior. En este caso, sabemos que las temperaturas del sistema y de su medio exterior son independientes, esto es, sus temperaturas no están correlacionadas matemáticamente.

En estas condiciones, se denomina **trabajo adiabático** al modo de intercambio de energía entre el sistema y su medio. En general, existen un número infinito de procesos mediante los cuales el sistema puede pasar de un estado inicial 1 a otro estado final 2 sólo con la realización de trabajo adiabático. La experiencia pone de manifiesto que el trabajo realizado es prácticamente el mismo en todos los procesos, $W_{ad}(1 \rightarrow 2)$. Esto permite concluir que el trabajo adiabático en sistemas cerrados es independiente del proceso que tenga lugar. La generalización de este resultado es una forma de enunciar el **Primer Principio de la termodinámica**:

El trabajo termodinámico tiene el mismo valor en todos los procesos adiabáticos que unen dos estados de equilibrio de un sistema cerrado.

Esto es, el trabajo adiabático depende únicamente de los estados inicial y final, y del tipo de sistema. En consecuencia, se ha encontrado y probado la existencia de una función de las variables termodinámicas del sistema cuyo valor en el estado final menos su valor en el estado inicial es igual al trabajo adiabático que se realiza al pasar de un estado a otro. Esta función de estado se denomina **energía interna** y se designa por la letra U . $W_{ad}(1 \rightarrow 2) \equiv U(1, 2) = U(2) - U(1)$.

Demostración: Sea a y b procesos adiabáticos



entonces, se tiene que por un lado, para el proceso a $W_{ad}(1 \rightarrow 2, a) \equiv U(1, 2)$, y para el proceso b $W_{ad}(1 \rightarrow 2, b) = W_{ad}(1 \rightarrow 3, b) + W_{ad}(3 \rightarrow 2, b) \equiv U(1, 3) + U(3, 2)$. Según el primer principio, el trabajo adiabático es el mismo para ambos procesos, por lo que, igualando se obtiene $U(1, 2) = U(1, 3) + U(3, 2) \quad \forall 3$. Entonces, si $U(i, k) = U(k) - U(i)$ se cumple que $U(1, 2) = U(2) - U(1)$

□

Esta última relación sirve para estimar diferencias de energía interna entre dos estados dados, sin más que realizar medidas de W_{ad} en un laboratorio. Asimismo, cabe la posibilidad de definir la energía interna de un estado de equilibrio cualquiera, especificando por convenio el valor de la energía en un estado de equilibrio determinado: $U(2) = U(1) + W_{ad}(1 \rightarrow 2)$. El trabajo adiabático puede interpretarse como el intercambio de energía necesario para cambiar la energía interna de un sistema de $U(1)$ a $U(2)$.

En general, se considera que cuando se proporciona trabajo al sistema, aumenta la energía interna de éste y, por el contrario, cuando el sistema proporciona trabajo disminuye su energía interna.

La energía interna es función de tantas variables termodinámicas como sean precisas para definir el estado del sistema (variables termodinámicas de estado), $U = U(T, X_1, X_2, X_3, \dots)$. Esta relación matemática recibe el nombre de **ecuación energética de estado**.

5.2 Calor. Definición termodinámica

Considérese un sistema cerrado que presenta interacción mecánica e interacción térmica con su medio exterior. Sabemos que las temperaturas del sistema y de su medio exterior no son independientes, esto es, sus temperaturas están correlacionadas matemáticamente.

Mediante la realización de trabajo hacemos que el sistema cambie desde un estado inicial 1 hasta un estado final 2, $W(1 \rightarrow 2, \text{proceso})$. En general, existen un número infinito de procesos mediante los cuales el sistema puede pasar del estado inicial al estado final. La experiencia pone de manifiesto que el trabajo realizado es diferente en cada proceso. Además, se observa que los valores obtenidos en estas condiciones son diferentes al valor que se obtendría en condiciones de adiabaticidad, el cual como ya sabemos es independiente del proceso que tenga lugar.

$$U(2) - U(1) = W_{ad}(1 \rightarrow 2) \neq W(1 \rightarrow 2, \text{proceso})$$

Para mantener el principio de conservación de la energía y dado que U es una función de estado, se tiene que admitir que, en el proceso no adiabático, entre el sistema y su medio se ha intercambiado energía no contabilizada por el trabajo. Podemos escribir, por lo tanto, que

$$U(2) - U(1) = Q(1 \rightarrow 2, \text{proceso}) + W(1 \rightarrow 2, \text{proceso})$$

O bien,

$$\Delta U = Q + W$$

que es la forma habitual en la que se suele escribir el **primer principio de la termodinámica**: La suma de las energías intercambiadas en forma de trabajo y de calor entre un sistema cerrado y su medio exterior en un proceso dado es igual al cambio de energía interna del sistema en dicho proceso.

Para un proceso elemental, tendríamos que

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

Estos hechos permiten definir el **calor** de manera cuantitativa en función del trabajo realizado:

$$Q(1 \rightarrow 2, \text{proceso}) \equiv W_{ad}(1 \rightarrow 2) - W(1 \rightarrow 2, \text{proceso})$$

Es importante poner de manifiesto que el calor y el trabajo son dos procesos mediante los cuales un sistema puede modificar su energía interna al interactuar con su medio exterior. El trabajo y el calor son modos de intercambiar energía. El trabajo está asociado a las interacciones mecánicas, mientras que el calor se asocia a las interacciones térmicas. Los sistemas poseen energía, no poseen trabajo o calor. No obstante, aunque no sea correcto, por abreviar el lenguaje, es habitual utilizar expresiones como calor cedido o absorbido, flujo de calor, etc. Por otra parte, tanto el calor como el trabajo no son funciones de estado.

En general, al realizarse el balance energético, se considera que cuando se proporciona energía al sistema, el calor es positivo, y por el contrario, cuando el sistema disminuye su energía interna, el calor es negativo. En relación con esto, los conceptos de caliente y frío son términos comparativos y se definen refiriéndose al sentido de los intercambios de energía. Si dos sistemas interactúan térmicamente, el sistema caliente es el que cede energía y el sistema frío es el que recibe energía. Esto es, se dice que el calor fluye del sistema caliente al sistema frío. Si dos sistemas están a distintas temperaturas, la energía es transferida del sistema con mayor temperatura al sistema con menor temperatura, independientemente de los valores absolutos de las temperaturas.

Una consecuencia inmediata del Primer Principio es que la energía interna de un sistema aislado permanecerá constante. La inversa no tiene por qué ser cierta. El Primer Principio es una ley universal, esto es, no hay ninguna restricción acerca de la naturaleza de los sistemas o de los procesos.

La energía interna es una magnitud extensiva y, por tanto, es una variable aditiva. Esto es, la energía interna de un sistema compuesto por varios subsistemas es la suma de las energías internas de dichos subsistemas. Nótese que la energía interna se ha definido de un modo operacional. Esto es, no se nos dice qué es la energía interna, sólo se nos dice cómo calcular el cambio de energía interna en un proceso dado. La definición termodinámica de energía interna no permite conocer cuál es su significado físico.

5.3 Qué es la energía interna

La **energía interna** es energía a nivel microscópico. Si consideramos un sistema constituido por muchas partículas, su energía interna es la suma de la energía cinética y de la energía potencial de las partículas que forman el sistema. ¿Por qué se llama energía interna a la energía total de un sistema de partículas? La respuesta es sencilla, porque tiene que ser algo propio o característico del sistema, independiente del sistema de referencia y de las fuerzas externas que actúen sobre el sistema.

Dado que la energía cinética depende de la velocidad, el valor de la energía cinética depende del sistema de referencia. Si se considera el sistema de referencia del centro de masa del sistema, la energía cinética puede escribirse en términos de las velocidades de las partículas medidas en el sistema de referencia del centro de masas. En este caso, la energía cinética de las partículas sería una magnitud propia del sistema, independiente

de su medio exterior. Si, por ejemplo, el sistema se desplazara como un todo, el valor de la energía cinética interna no se modificaría.

La energía potencial de las partículas depende de las fuerzas externas e internas que actúan sobre ellas. En termodinámica, no se consideran las fuerzas externas porque, si se hiciera, la energía potencial asociada a estas fuerzas no sería una magnitud propia del sistema, su valor dependería de los campos externos que actúan sobre el sistema. Es la energía potencial asociada a las fuerzas internas entre las partículas la que contribuye a la energía interna del sistema y, por lo tanto, es la que se considera en termodinámica. En general, se puede admitir que las fuerzas internas actúan a lo largo de las líneas imaginarias que unen las partículas, de manera que la energía potencial interna sólo depende de la distancia entre ellas. En este caso, la energía potencial interna es independiente del sistema de referencia ya que contiene sólo la distancia entre las dos partículas.

Por tanto, se define la energía interna del sistema como la suma de las energías cinética y potencial internas

$$U = E_{c,int} + E_{p,int} \quad (33)$$

siendo su valor independiente del sistema de referencia.

En un sistema aislado, cuya energía interna es constante, la temperatura puede cambiar si la energía cinética interna cambia, debido a un cambio en la energía potencial interna. Si, en cambio, el sistema se está expandiendo, su energía potencial interna aumenta (si las fuerzas son atractivas), produciendo una disminución en la energía cinética y, por tanto, una disminución en la temperatura. Pero si la energía potencial interna de un sistema aislado permanece constante, que es el caso de un gas contenido en una caja rígida, entonces la energía cinética promedio del sistema permanecería constante; esto es, su temperatura no cambiaría. Cuando el sistema no está aislado, puede intercambiar energía con el resto del universo, lo que puede resultar en un cambio de su energía cinética interna y, por tanto, de su temperatura.

En los sistemas termodinámicos la velocidad del centro de masas es nula o constante, de modo que la ley de conservación de la energía quedaría $U - U_0 = W_{ext}$. El trabajo realizado por las fuerzas externas modifica la energía interna del sistema. Este resultado recuerda al Primer Principio de la termodinámica si no se considera el calor. El concepto de calor no puede deducirse empleando argumentos tomados de la mecánica.

En resumen, en termodinámica la energía interna es la energía total que contiene un sistema termodinámico, es decir, es la energía que se necesita para crear el sistema.

5.4 Capacidades caloríficas de un sistema hidrostático

La respuesta de un sistema a una interacción termodinámica se puede medir en función de los cambios de las variables de estado. Considérese un sistema que cambia de un estado inicial a otro final como consecuencia de una interacción térmica. ¿Es posible relacionar la energía intercambiada entre el sistema y su entorno con el cambio de las variables de estado?, Sí, las funciones matemáticas que se emplean para esto se denominan **coeficientes calorimétricos o térmicos**. Se pueden definir varios coeficientes térmicos ya que, por ejemplo, en un sistema hidrostático hay tres variables de estado. Los coeficientes más utilizados son las denominadas **capacidades caloríficas** que relacionan el calor con el cambio de temperatura del sistema. La capacidad calorífica expresa la respuesta de un sistema hidrostático en términos del cambio de su temperatura cuando el mismo absorbe o cede energía (en modo calor) en un proceso dado:

$$C \equiv \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{Q}{\Delta T} \right) \equiv \frac{\delta Q}{dT} \quad (34)$$

Esta definición indica que una pequeña cantidad de energía, δQ , produce un cambio de temperatura, dT . Nótese que el proceso tiene que ser reversible. La capacidad calorífica no puede interpretarse como la derivada de Q con respecto a T , ya que el calor no es una propiedad del sistema y, por lo tanto, $Q \neq Q(T)$.

La definición de capacidad calorífica es incompleta porque, a menos que se especifique en qué condiciones tiene lugar el intercambio de energía, el valor de C no está bien definido. Para un sistema hidrostático definimos las capacidades caloríficas a volumen constante, C_V , y a presión constante, C_P , como sigue

$$C_V \equiv \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{Q}{\Delta T} \right)_V \equiv \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_V \quad (35)$$

$$C_P \equiv \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{Q}{\Delta T} \right)_P \equiv \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_P \quad (36)$$

La definición de capacidad calorífica lleva implícita una variación de la temperatura, por lo que carece de sentido emplear dicha propiedad en un proceso isoterma. Además, Cuando un sistema absorbe calor puede tener lugar o no un cambio de temperatura, según sea la naturaleza del proceso.

Las capacidades caloríficas pueden relacionarse con las ecuaciones empírica y energética de estado del correspondiente sistema hidrostático. Si se eligen como variables la temperatura y el volumen, se tiene que el cambio de energía interna en un proceso infinitesimal se escribe como:

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

Si combinamos esta expresión diferencial con la expresión matemática del Primer Principio se obtiene la siguiente ecuación diferencial:

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

Esta expresión indica que el calor no sólo modifica la temperatura del sistema sino también su volumen. La aplicación de esta ecuación a un proceso isócoro conduce a que

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

y esto implica que

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = C_V(T, V) \quad (37)$$

Entonces

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

Además, para un proceso isócoro, se tiene que, $dU = \delta Q - P dV \rightarrow dU = \delta Q_V$, la variación de energía interna es igual al calor intercambiado por el sistema con su medio.

Análogamente, si se escogen la presión y la temperatura como variables, se llega a la siguiente expresión diferencial para un proceso isobárico:

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

obteniéndose que

$$C_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (38)$$

Si definimos una nueva función de estado $H \equiv U + PV$ la expresión para la capacidad calorífica se simplifica notablemente

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = C_P(T, P) \quad (39)$$

Entonces,

$$\left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$$

C es una variable extensiva. Se puede definir

$$\bar{C} = \frac{C}{n} \text{ capacidad calorífica molar } JK^{-1}mol^{-1}$$

$$c = \frac{C}{m} \text{ calor específico } JK^{-1}kg^{-1}$$

$$\text{Ambas se relacionan mediante la expresión } \bar{C}_V = c_V M$$

Entalpía

Se define la entalpía como una función de estado expresada por

$$H \equiv U + PV \quad (40)$$

y tiene dimensiones de energía. En forma diferencial será

$$dH = dU + PdV + VdP$$

donde, sustituyendo el calor reversible en forma diferencial, se obtiene

$$dH = \delta Q + VdP$$

Para un proceso isóbaro reversible, la entropía resulta

$$dH = \delta Q_p$$

Capacidad calorífica para átomos

Para un gas monoatómico $\bar{C}_V = \frac{3}{2}R$ $\bar{C}_P = \frac{5}{2}R$

Para un gas diatómico $\bar{C}_V = \frac{5}{2}R$ $\bar{C}_P = \frac{7}{2}R$

Para un gas poliatómico $\bar{C}_P = A + BT + CT^2 + DT^3$

Ley de Dulong Petit(para metales)

$$C_V \simeq 3R = 25J/molK$$

5.5 Foco térmico y flujo de calor reversible

Imaginemos, por ejemplo, que un sistema cerrado cambia su temperatura desde T_1 hasta T_2 , con $T_1 > T_2$, ¿Cuál sería la energía absorbida o cedida, en modo calor, por el sistema en este proceso? No podemos utilizar directamente la ecuación (34) porque el calor Q no es una propiedad del sistema y, por lo tanto, $Q \neq Q(T)$. No podemos integrar esta ecuación.

Buscaremos un procedimiento alternativo para poder realizar este cálculo. Comenzamos considerando una nueva idealización termodinámica: la idea o el concepto de **foco térmico**. Un foco térmico es un sistema que cuando intercambia energía en modo calor, en cantidad arbitraria, con otro sistema no experimenta cambio alguno en su temperatura o en cualquier otra variable termodinámica intensiva. A pesar de ser una idealización, en la naturaleza existen sistemas que pueden considerarse como aproximaciones a un foco térmico: atmósfera, océanos, etc. Además, siempre consideraremos que un foco térmico no realiza trabajo. ($W_{conf} = 0$, $W_{dis} = 0 \Rightarrow \Delta U_{FT} = Q_{FT}$)

Es importante observar que, dado que la temperatura de un foco térmico no cambia, todo proceso reversible o cuasiestático de un sistema que intercambia energía en modo calor con un foco térmico es isotérmico.

¿Cómo puede nuestro sistema realizar un proceso en el cual su temperatura cambie de T_1 a T_2 ? En la definición de la capacidad calorífica se especifica que el intercambio de energía, durante el proceso, se produce mientras la diferencia de temperatura es prácticamente nula ¿Cómo conciliar ambas circunstancias: una variación infinitesimal de temperatura que exige la definición para realizar el cálculo, con una variación finita de temperatura en el proceso real?

Es preciso imaginar un proceso en el cual el sistema se pone en contacto con infinitos focos térmicos con temperaturas tan próximas a la del sistema que su diferencia tienda a cero y que estén en la sucesión requerida por el proceso. Comenzaríamos poniendo el sistema a temperatura T_1 en contacto con un foco térmico a temperatura T_{F1} , de manera que si definimos $\Delta T_1 \equiv T_{F1} - T_1$, se cumple $\Delta T_1 \approx 0$ y $\Delta T_1 < 0$ (en el ejemplo, se ha considerado que el sistema disminuye su temperatura durante el proceso). El sistema disminuiría su temperatura hasta T_{F1} habiendo cedido la siguiente energía $Q_1 = C\Delta T_1$, siendo C la capacidad calorífica del sistema. Nótese que esta última relación es totalmente válida porque se satisface la condición impuesta en la definición de capacidad calorífica. Además si el sistema no se hubiera puesto en contacto con un foco térmico sino con otro sistema a temperatura T_{F1} , las temperaturas finales de nuestro sistema y del otro sistema no habrían sido T_{F1} .

En una segunda etapa, el sistema a temperatura T_{F1} interaccionaría con un foco térmico a temperatura T_{F2} , de manera que si $\Delta T_2 \equiv T_{F2} - T_{F1}$, se cumple $\Delta T_2 \approx 0$ y $\Delta T_2 < 0$. El sistema disminuiría su temperatura hasta T_{F2} habiendo cedido la energía $Q_2 = C\Delta T_2$.

Y así sucesivamente, el sistema entraría en contacto con un conjunto de focos (en rigor, un número infinito de focos) hasta que su temperatura fuera T_2 . La energía intercambiada, en modo calor, por el sistema y los focos sería:

$$Q = Q_1 + Q_2 + \dots + Q_\infty = \int_{T_1}^{T_2} C dT \quad (41)$$

Si se conoce la función $C = C(T, P, V)$, sin más que realizar la integral, se puede calcular el calor. Nótese que el proceso es imaginario. El uso de este proceso es un recurso metodológico que permite estimar la energía intercambiada en modo calor por un sistema en un proceso dado. Empleando argumentos termodinámicos hemos conseguido hacer posible justificar la siguiente operación matemática:

$$C = \frac{\delta Q}{dT} \rightarrow Q = \int \delta Q = \int C dT \quad (42)$$

5.6 Ecuación fundamental de la caloriometría

Sea un sistema A de paredes adiabáticas formado por dos subsistemas, A_1 y A_2 , separados por una pared diatérmica y anergónica. Entonces, cada subsistema puede interactuar mecánicamente con el medio exterior, y entre ambos solo puede haber interacción térmica. Si en este sistema tiene lugar un proceso, la aplicación del primer principio conduce a

$$\Delta U_{A1} = Q_{A1} + W_{A1}$$

$$\Delta U_{A2} = Q_{A2} + W_{A2}$$

$$\Delta U_A = W_{A1} + W_{A2}$$

Dado que la energía interna es aditiva

$$\Delta U_A = \Delta U_{A1} + \Delta U_{A2}$$

relacionando se tiene que, en condiciones adiabáticas, el cedido (absorbido) por un subsistema es igual al calor absorbido (cedido) por el otro

$$Q_{A1} = -Q_{A2}$$

5.7 Conversión íntegra de trabajo en calor

Se realiza trabajo disipativo sobre un sistema termodinámico manteniendo su configuración constante. A su vez, el sistema proporciona calor sin que se modifique su estado termodinámico. En estas condiciones, la energía en modo trabajo disipativo entregada al sistema se transfiere íntegramente a su entorno en modo calor.

$$U(1) - U(1) = Q(1 \rightarrow 1) + W_{dis}(1 \rightarrow 1) = 0$$

$$Q(1 \rightarrow 1) = -W_{dis}(1 \rightarrow 1)$$

5.8 Aplicación del Primer Principio al gas ideal

5.8.1 Experimento de Joule

El proceso de expansión libre de un gas ideal fue tratado con anterioridad. Se mostró que cuando se expande en el vacío no realiza trabajo. Además, si el proceso de expansión es adiabático, no ocurría cambio alguno en su temperatura. Si un gas experimenta una expansión libre ($W = 0$) y adiabática ($Q = 0$), el Primer Principio indica que la energía interna del gas permanece constante ($\Delta U = 0$). Este resultado indica que la energía interna del gas es independiente de su volumen a temperatura constante,

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

Esta expresión conduce a que la energía interna de un gas ideal también es independiente de la presión a temperatura constante

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

Se puede concluir que la energía interna de un gas ideal debe ser sólo función de la temperatura $U = U(T)$.

Ley de Joule

En conclusión, por definición, un gas ideal es aquél que cumple simultáneamente la ecuación empírica de estado $PV = nRT$ y la ecuación energética de estado $U = U(T)$.

5.8.2 Relación de Mayer

En el caso general para un gas se tiene que $U = U(T)$, de manera que

$$dU = C_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \quad (43)$$

donde $C_V = C_V(T, V)$. Si el gas es ideal se tiene que $U = U(T, V)$, de manera que

$$dU = C_V dT$$

con $C_V = C_V(T)$. En un proceso dado, el cambio de energía interna experimentado por un gas ideal sería

$$\Delta U = \int dU = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT$$

La integración de esta última ecuación puede hacerse si se conoce la función $C_V = C_V(T)$. Si, por ejemplo, el gas ideal es monoatómico, se tendrá que $\Delta U = \frac{3}{2}nR(T_2 - T_1)$. Podemos realizar un razonamiento similar con la capacidad calorífica a presión constante, de manera que para un gas ideal se tendrá que

$$H = U + PV = U + nRT \rightarrow H(T) = U(T) + nRT$$

Y también

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = \frac{dH}{dT}$$

En un proceso dado, el cambio de entalpía será

$$\Delta H = \int dH = \int_{T_1}^{T_2} C_P dT$$

La integración de esta última ecuación puede hacerse si se conoce la función $C_P = C_P(T)$. Si, por ejemplo, el gas ideal es monoatómico, se tendrá que $\Delta H = 5/2nR(T_2 - T_1)$. Volviendo a nuestro argumento principal, el Primer Principio aplicado a un proceso reversible para un gas ideal resulta:

$$\delta Q = C_V dT + PdV$$

Si consideramos un proceso a presión constante, la derivación parcial de la última expresión nos daría:

$$\left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_P = C_V + P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

Identificando términos y operando se obtiene la denominada **relación de Mayer** para un gas ideal:

$$C_P(T) = C_V(T) + nR$$

5.8.3 Proceso reversible y adiabático

El primer principio, $\delta Q = dU - \delta W$, aplicado al caso de un gas ideal en un proceso reversible y adiabático se puede escribir como:

$$0 = C_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$$

Integrando y suponiendo que C_V es constante independiente de la temperatura se tiene

$$C_V \ln T + nR \ln V = \text{constante}$$

Si definimos el **coeficiente adiabático** como

$$\gamma \equiv \frac{C_P}{C_V}$$

podemos escribir la ecuación de arriba como:

$$\ln T + (\gamma - 1) \ln V = \text{constante}$$

Esta última ecuación puede reescribirse para obtener la denominada **ecuación de Poisson** o **ecuación para un proceso adiabático reversible de un gas ideal**

$$TV^{\gamma-1} = \text{constante}$$

O también

$$PV^{\gamma} = \text{constante}$$

Las constantes que aparecen en las ecuaciones integradas son diferentes. En un proceso isotermo en el que participe un gas ideal se cumple que $PV = nRT = \text{constante}$. En un diagrama P-V , la pendiente de una isoterma sería:

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

mientras que la pendiente de la adiabática sería

$$\left(\frac{dP}{dV}\right)_{Q=0} = -\frac{\gamma P}{V}$$

y dado que $\gamma > 1$, se puede concluir que la pendiente de una adiabática es mayor que la pendiente de una isoterma.

5.8.4 Trabajo adiabático reversible de un gas ideal

Teniendo en cuenta que

$$PV^{\gamma} = P_1V_1^{\gamma} = P_2V_2^{\gamma} = \dots = \text{cte} \Rightarrow P = P_1V_1^{\gamma}V^{-\gamma}$$

entonces, el trabajo adiabático reversible de un gas ideal puede calcularse como

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} p dV = -P_1V_1^{\gamma} \int V^{-\gamma} dV = -\frac{P_1V_1^{\gamma}}{1-\gamma} (V_2^{1-\gamma} - V_1^{1-\gamma}) = -\frac{1}{1-\gamma} (P_1V_1^{\gamma}V_2^{1-\gamma} - P_1V_1^{\gamma}V_1^{1-\gamma})$$

entonces, sustituyendo $P_1V_1^{\gamma} = P_2V_2^{\gamma}$ obtenemos

$$W = \frac{1}{\gamma-1} (P_2V_2 - P_1V_1)$$

6 Segundo principio de la termodinámica

El primer principio de la termodinámica define la energía interna y establece el cumplimiento de la conservación de la energía en procesos termodinámicos. Sin embargo, no establece ninguna restricción acerca del sentido que en el que tienen lugar dichos procesos. Sin embargo, resulta obvio que todos los procesos naturales siguen una única dirección temporal. ¿Por qué no observamos en la naturaleza ciertos procesos, aún cuando se cumpla el primer principio? Por ejemplo, si se ponen en contacto dos cuerpos a distinta temperatura, el cuerpo caliente cederá energía al cuerpo frío hasta alcanzar una temperatura común. Teniendo únicamente en cuenta el primer principio, podríamos esperar que sucediera el proceso inverso, ya que seguiría cumpliéndose que la energía cedida por un cuerpo se absorbería por el otro. Sin embargo, este proceso no se observa nunca. Se mostrará que el segundo principio de la termodinámica permite establecer el sentido temporal que siguen los procesos naturales.

6.1 Máquinas termodinámicas

Una máquina termodinámica es un dispositivo formado por un sistema que, operando cíclicamente, recibe energía en modo de calor de un foco térmico a una determinada temperatura, cede energía en modo calor a otro foco térmico a una temperatura distinta al anterior, y cede o recibe energía en modo trabajo a su medio exterior. Al foco de temperatura más alta se le denomina foco caliente y al foco térmico de temperatura más baja se le llama foco frío. Por otra parte, dependiendo de si la máquina termodinámica realiza o recibe trabajo, se le denomina motor térmico, refrigerador térmico o bomba térmica. Es conveniente referirse al sistema mediante el cual funciona el motor como la **sustancia de trabajo**.

En el caso de un **motor térmico**, la diferencia de temperatura pone en juego una energía en modo calor, que el dispositivo aprovecha para realizar trabajo sobre el medio exterior. Una forma de evaluar la eficiencia de este proceso es empleando el concepto de **rendimiento termodinámico** η . Considerando que Q_1 es el calor absorbido por el sistema y que W es el trabajo neto producido, el rendimiento térmico queda definido como:

$$\eta = \frac{\text{Trabajo realizado por la máquina}}{\text{Calor absorbido}} = \frac{|W|}{|Q_1|}$$

Teniendo en cuenta que en un ciclo completo la energía interna del sistema no varía ($\Delta U = 0$) y denominando Q_2 al calor cedido por el sistema, se tiene que

$$\Delta U = |Q_1| - |Q_2| - |W| = 0 \rightarrow |W| = |Q_1| - |Q_2|$$

pudiendo escribir por tanto que el rendimiento es

$$\eta = \frac{|Q_1| - |Q_2|}{|Q_1|} = 1 - \frac{|Q_2|}{|Q_1|}$$

¿Cuál es el rango de variación del rendimiento de un motor termodinámico? La situación más favorable se tendría cuando $|Q_2| \rightarrow 0$, en cuyo caso $\eta \rightarrow 1$. En cambio, la situación más desfavorable se presentaría cuando $|Q_2| \rightarrow |Q_1|$, ya que $\eta \rightarrow 0$. Por lo tanto, la eficiencia de un motor térmico toma valores entre $0 < \eta < 1$. La existencia de una diferencia de temperatura hace que se disponga de energía, la cual puede ser empleada si se transfiere en modo calor a un sistema, el cual emplea parte de la energía que ha recibido en realizar trabajo, transfiriendo la parte restante en modo calor. El sistema recibe la energía a una temperatura dada (se corresponde con la temperatura del foco caliente). Realiza trabajo operando cíclicamente, esto es, transfiere energía mecánica a un medio exterior. Sin embargo, no puede emplear toda la energía que recibe en realizar trabajo, sino que cede parte de energía en modo calor al medio exterior a una temperatura inferior a la temperatura a la que recibió la energía (se corresponde con la temperatura del foco frío). El hecho de que siempre haya una energía que tenga que cederse en modo calor al medio exterior ($|Q_2| \neq 0$) es una ley natural.

Los **refrigeradores** son máquinas termodinámicas que absorben calor de un foco frío y ceden calor a un foco caliente, recibiendo trabajo de su medio exterior. La **eficiencia termodinámica** de un refrigerador se define como

$$\varepsilon_r = \frac{\text{calor extraído}}{|W|} = \frac{|Q_2|}{|W|} = \frac{|Q_2|}{|Q_1| - |Q_2|}$$

Si $Q_2 \rightarrow 0 \Rightarrow \varepsilon_r \rightarrow 0$, y si $Q_2 \rightarrow Q_1 \Rightarrow \varepsilon_r \rightarrow \infty$. Entonces la eficiencia de un refrigerador toma valores entre $0 < \varepsilon_r < \infty$.

Una **bomba térmica** es una máquina termodinámica que absorbe calor de un foco caliente y cede calor a un foco frío, recibiendo trabajo de su medio exterior. La **eficiencia termodinámica** de una bomba térmica

se define como

$$\varepsilon_b = \frac{\text{calor extraído}}{|W|} = \frac{|Q_1|}{|W|} = \frac{|Q_1|}{|Q_1| - |Q_2|}$$

Si $Q_2 \rightarrow 0 \Rightarrow \varepsilon_b \rightarrow 1$, y si $Q_2 \rightarrow Q_1 \Rightarrow \varepsilon_b \rightarrow \infty$. Entonces la eficiencia de una bomba térmica toma valores entre $1 < \varepsilon_b < \infty$. Estos coeficientes se relacionan entre sí de la siguiente manera:

$$\eta = \frac{1}{1 + \varepsilon_r} = \frac{1}{\varepsilon_b}$$

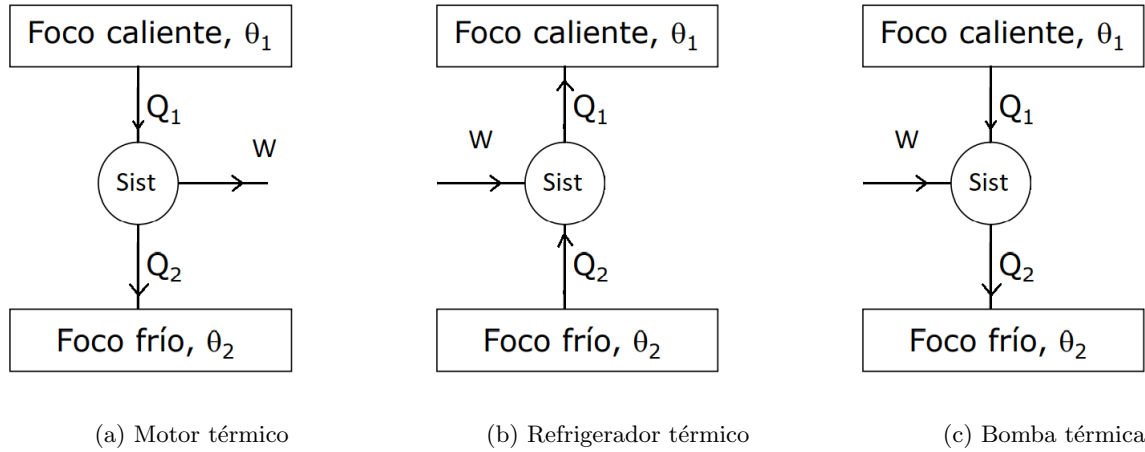
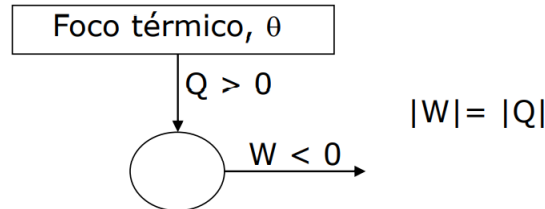


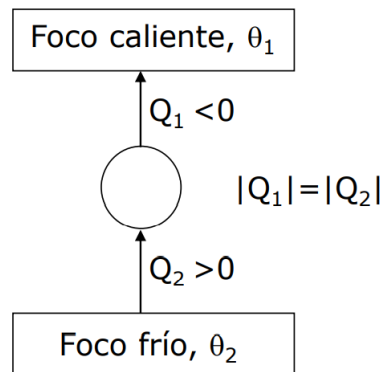
Figure 1: Tipos de máquinas termodinámicas

6.2 Segundo principio

- **Enunciado de Kelvin-Planck**: No existe ningún proceso cíclico termodinámico cuyo único efecto sea la absorción de calor de un solo foco térmico y su conversión íntegra en trabajo cedido al medio exterior inmediato.



- **Enunciado de Clausius**: No existe ningún proceso cíclico termodinámico cuyo único efecto sea la absorción de calor de un foco térmico y su cesión a otro foco térmico de temperatura más alta.



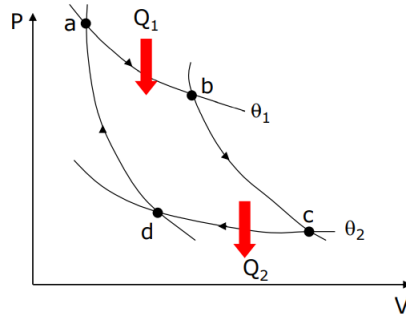
6.3 Ciclo y teorema de Carnot

¿Cuáles han de ser las características de una máquina termodinámica que funcione entre dos temperaturas para alcanzar el máximo rendimiento posible? Un **ciclo de Carnot** es un proceso cíclico en el que la sustancia de trabajo intercambia calor con dos focos térmicos a diferentes temperaturas, θ_1 y θ_2 . El ciclo consta de distintos procesos, caracterizados todos ellos por ser reversibles y por cumplir que: (i) los procesos en los que la sustancia de trabajo intercambia calor con los focos son isotermos, (ii) los procesos de paso entre un foco térmico y otro son adiabáticos. En general, un ciclo de Carnot consta de cuatro etapas:

- Etapa 1: Proceso isotermo reversible en el que el sistema absorbe una cantidad de calor Q_1 del foco térmico que se encuentra a temperatura θ_1 .
- Etapa 2: Proceso adiabático reversible en el que el sistema disminuye su temperatura de θ_1 a θ_2 .
- Etapa 3: Proceso isotermo reversible en el que el sistema cede una cantidad de calor Q_2 al foco térmico que se encuentra a temperatura θ_2 .
- Etapa 4: Proceso adiabático reversible en el que el sistema aumenta su temperatura de θ_2 a θ_1 .

El calor y el trabajo de un ciclo de Carnot serían: $Q = Q_{ab} + Q_{bc} + Q_{cd} + Q_{da} = Q_1 + 0 + Q_2 + 0$ y $W = W_{ab} + W_{bc} + W_{cd} + W_{da}$

Se denomina **motor de Carnot** a aquél que funciona según un ciclo de Carnot. Se trata de un motor ideal que funciona cíclicamente describiendo un ciclo de Carnot y de manera reversible entre dos focos térmicos a distintas temperaturas. Sin embargo, en la práctica, es habitual denominar motor de Carnot a cualquier máquina termodinámica que opere reversiblemente entre dos temperaturas distintas.



El teorema de Carnot establece que ninguna máquina termodinámica que opere entre dos focos térmicos a unas temperaturas determinadas puede tener un rendimiento superior al de una máquina de Carnot que opere entre los mismos focos. Una consecuencia inmediata de este teorema es que el rendimiento de un motor de Carnot es independiente del sistema que recorre el ciclo, depende únicamente de las propiedades de los focos térmicos que participan. Como los focos térmicos están caracterizados por su temperatura empírica, el rendimiento de un ciclo de Carnot es función de las temperaturas de sus focos:

$$\eta_C = 1 - \frac{|Q_2|}{|Q_1|} = \Phi(\theta_1, \theta_2) \rightarrow \frac{|Q_2|}{|Q_1|} = f(\theta_1, \theta_2)$$

Se deduce que todos los ciclos de Carnot que funcionen entre dos focos térmicos de temperaturas dadas tienen el mismo rendimiento.

6.4 Escala de temperatura termodinámica

Se consideran tres focos térmicos de temperaturas θ_1 , θ_2 y θ_3 ($\theta_1 > \theta_3 > \theta_2$) y tres ciclos de Carnot (C_1 , C_2 y C_3) que operan entre dichos focos de la forma que se indica en la Figura (2). El teorema de Carnot implica que se cumplen las siguientes relaciones:

$$\eta_{C1} = 1 - \frac{|Q_2|}{|Q_1|} = \Phi(\theta_1, \theta_2) \rightarrow \frac{|Q_2|}{|Q_1|} = f(\theta_1, \theta_2)$$

$$\eta_{C2} = 1 - \frac{|Q_3|}{|Q_1|} = \Phi(\theta_1, \theta_3) \rightarrow \frac{|Q_3|}{|Q_1|} = f(\theta_1, \theta_3)$$

$$\eta_{C3} = 1 - \frac{|Q_2|}{|Q_3|} = \Phi(\theta_3, \theta_2) \rightarrow \frac{|Q_2|}{|Q_3|} = f(\theta_3, \theta_2)$$

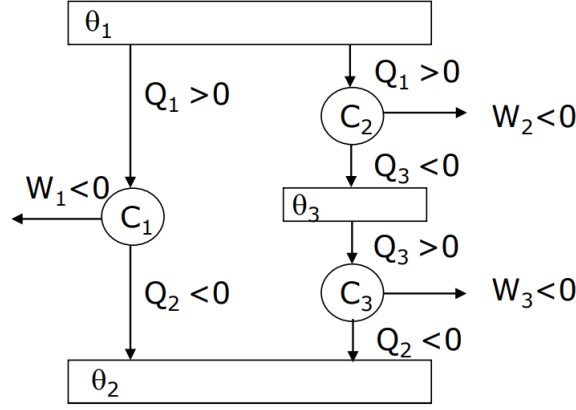


Figure 2: Representación esquemática de tres motores de Carnot

El conjunto de los ciclos C_2 y C_3 forman una máquina reversible. Por el teorema de Carnot, todas las máquinas reversibles que funcionan entre los mismos focos térmicos tienen el mismo rendimiento, por lo que debe cumplirse que el rendimiento conjunto de los ciclos C_2 y C_3 debe ser igual al del ciclo C_1 . Se verifica matemáticamente que:

$$\frac{|Q_2|}{|Q_1|} = \frac{|Q_2|}{|Q_3|} \frac{|Q_3|}{|Q_1|}$$

Entonces

$$f(\theta_1, \theta_2) = f(\theta_3, \theta_2) f(\theta_1, \theta_3)$$

La última igualdad se satisface si la función f se puede escribir como un cociente de dos funciones:

$$f(\theta_i, \theta_j) = \frac{\psi(\theta_j)}{\psi(\theta_i)}$$

siendo ψ una función arbitraria de las temperaturas, por lo que puede definirse, por sencillez, como $\psi(\theta) = \theta$. Entonces

$$f(\theta_i, \theta_j) = \frac{\theta_j}{\theta_i}$$

por lo que

$$\frac{|Q_2|}{|Q_1|} = f(\theta_3, \theta_2) f(\theta_1, \theta_3) = \frac{\theta_2}{\theta_3} \frac{\theta_3}{\theta_1} = \frac{\theta_2}{\theta_1}$$

Este resultado indica que el cociente de las energías transferidas en modo calor en un motor de Carnot es proporcional al cociente de las temperaturas de los focos térmicos entre los que funciona el motor. Este hecho permite definir una escala de temperaturas en términos de la energía. Se define la **escala termodinámica de temperatura, escala Kelvin o escala absoluta de temperatura**, de forma que la razón de las temperaturas termodinámicas de los dos focos térmicos sea igual a la razón de los valores absolutos de los calores cambiados por un motor de Carnot que opere entre dichos focos.

$$\frac{|Q_2|}{|Q_1|} = \frac{T_2}{T_1}$$

En esta definición se ha denotado la temperatura termodinámica o absoluta por la letra T , de manera que T_1 y T_2 son las temperaturas termodinámicas de los focos térmicos ($T_1 > T_2$). En consecuencia, el rendimiento de un motor de Carnot que trabaje entre estas temperaturas será:

$$\eta_C = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

siendo T_1 y T_2 las temperaturas de los focos caliente y frío, respectivamente. Esto nos permite definir la escala de temperatura de la siguiente manera:

En este caso la propiedad termométrica es el calor cedido o absorbido, por lo que la temperatura puede expresarse como

$$T \equiv T(Q) = T_R \frac{Q}{Q_R}$$

donde Q_R es el calor intercambiado entre los focos a la temperatura de referencia T_R . Tomando como referencia el punto triple del agua se obtiene

$$T = 273,16 \frac{Q}{Q_{PT}}$$

Se le llama escala absoluta porque no depende de las propiedades del sistema.

6.5 Teorema de Clausius

El teorema de Clausius establece que cuando un sistema experimenta un proceso cíclico arbitrario durante el cual intercambia las cantidades de calor Q_1, Q_2, \dots, Q_n con n focos térmicos a temperaturas $T_{F1}, T_{F2}, \dots, T_{Fn}$, entonces se cumple:

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_{Fi}} \leq 0$$

satisfaciéndose la igualdad cuando el ciclo es reversible y la desigualdad cuando el ciclo es irreversible. Si los intercambios de calor tienen lugar de manera continua con infinitos focos ($n \rightarrow \infty$), se tiene que

$$\oint \frac{\delta Q}{T_F} \leq 0$$

Demostración

Sea un sistema A que realiza un proceso físico arbitrario, y que intercambia cantidades de calor Q_1 y Q_2 con dos focos térmicos a las temperaturas $T_{F1} > T_{F2}$. Si ahora suponemos que el ciclo podría ser de Carnot entonces se cumplirá $\eta_A \leq \eta_C$

$$1 - \frac{|Q_2|}{|Q_1|} \leq 1 - \frac{T_{F2}}{T_{F1}} \Rightarrow \frac{|Q_2|}{|Q_1|} \leq \frac{T_{F2}}{T_{F1}} \Rightarrow \frac{|Q_2|}{T_{F2}} \leq \frac{|Q_1|}{T_{F1}} \Rightarrow \frac{|Q_1|}{T_{F1}} - \frac{|Q_2|}{T_{F2}} \leq 0$$

Como Q_1 es el calor absorbido por el sistema es una cantidad positiva, al contrario de Q_2 . Esto nos permite reescribir la expresión anterior

$$\frac{Q_1}{T_{F1}} + \frac{Q_2}{T_{F2}} \leq 0$$

□

6.6 Entropía

Considérese un sistema arbitrario que realiza un ciclo reversible. Para facilitar el análisis consideramos que el sistema partiendo de un estado inicial 1 evoluciona siguiendo una trayectoria A hasta alcanzar un estado final 2. Y desde el estado 2 el sistema recupera el estado 1 volviendo por una trayectoria B. El teorema de Clausius establece que:

$$\oint \frac{\delta Q_{rev}}{T} = \int_{1(A)}^2 \frac{\delta Q_{rev}}{T} + \int_{2(B)}^1 \frac{\delta Q_{rev}}{T} = 0$$

donde T es la temperatura del sistema, siendo la primera integral la que conecta los puntos de equilibrio termodinámico 1 y 2 siguiendo el camino A y la segunda la que conecta los mismos puntos siguiendo el camino B. Por tratarse de un proceso reversible, se tiene que:

$$\int_{1(B)}^2 \frac{\delta Q_{rev}}{T} = - \int_{2(B)}^1 \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

entonces

$$\int_{1(A)}^2 \frac{\delta Q_{rev}}{T} = \int_{1(B)}^2 \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

Este resultado indica que la integral $\int \frac{\delta Q_{rev}}{T}$ no depende del camino recorrido, solo depende del estado inicial y final de equilibrio. Existe, por tanto, una función de estado del sistema, que denominaremos **entropía**, **S**, que cumple:

$$S(2) - S(1) = \int_1^2 \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

Si los estados inicial y final están separados por un tramo infinitesimal se puede escribir también:

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

En un ciclo la entropía permanece constante por ser función de estado

$$\Delta S = \oint_{rev} \frac{\delta Q_{rev}}{T} = 0$$

Nótese que la entropía ha sido definida de manera operativa, de manera que sólo podemos calcular el cambio de entropía de un sistema en un proceso dado, sin embargo, nada se sabe sobre su significado físico. Además, dicho cálculo debe realizarse sobre una trayectoria reversible. Fíjese que la entropía está únicamente definida para estados de equilibrio.

Pero, si el sistema realiza un proceso irreversible, ¿Cómo se calcula el cambio de entropía experimentado por el mismo? Imaginemos, por ejemplo, que el proceso A donde el sistema pasa del estado 1 al estado 2 es irreversible y vuelve por un camino reversible B. En este caso, la aplicación del teorema de Clausius dice que ha de cumplirse la siguiente relación:

$$\int_{1(A)}^2 \frac{\delta Q}{T_F} + \int_{2(B)}^1 \frac{\delta Q_{rev}}{T} \leq 0$$

donde T_F es la temperatura del foco y T la temperatura del sistema. Reordenando términos y utilizando argumentos termodinámicos se tiene que:

$$\int_{1(A)}^2 \frac{\delta Q}{T_F} \leq \int_{1(B)}^2 \frac{\delta Q_{rev}}{T} = S(2) - S(1)$$

Este resultado recibe el nombre de **desigualdad de Clausius** y se suele escribir como

$$\int \frac{\delta Q}{T_F} \leq \Delta S$$

o en forma diferencial

$$\delta Q \leq T_F dS$$

donde la desigualdad es válida para un proceso irreversible y la igualdad para un proceso reversible (en cuyo caso, la temperatura del foco y del sistema son iguales, $T = T_F$). En consecuencia, de manera general se tiene que, si el sistema experimenta un proceso irreversible para ir de un estado 1 a un estado 2, el cambio de entropía es mayor que el valor del cociente entre el calor intercambio dividido por la temperatura del medio exterior, esto es:

$$\Delta S = S(2) - S(1) > \int_1^2 \frac{\delta Q}{T_F}$$

6.7 Ecuación fundamental

La expresión matemática del primer principio de la termodinámica para un proceso elemental es $dU = \delta Q + \delta W$. Si consideremos que el proceso además es reversible y que el sistema es hidrostático, esto es, $\delta Q = TdS$ y $\delta W = -PdV$, se tendrá que

$$dU = TdS - PdV$$

Esta ecuación se denomina ecuación fundamental de la termodinámica o ecuación de Gibbs. Y aunque puede parecer que sólo es válida para procesos reversibles, como el argumento empleado en su deducción nos sugiere, es una ecuación cuya validez es general, independientemente de las características del proceso. Es decir, puede utilizarse para modelizar tanto procesos reversibles como procesos irreversibles. Si el sistema ha evolucionado desde un estado inicial de coordenadas (P, T) hasta un estado final de coordenadas $(P + dP, T + dT)$, los cambios dU , dS y dV no dependen del camino seguido, sólo dependen del cambio de coordenadas. De manera que la relación que existe entre todos estos cambios es independiente de si el proceso ha sido reversible o no.

6.8 Principio de aumento de entropía

Consideremos un proceso adiabático entre dos estados de equilibrio 1 y 2. Se tiene que

$$\int_1^2 \frac{\delta Q}{T_F} = 0$$

La desigualdad de Clausius nos indica que para este proceso se tiene que $\Delta S = S(2) - S(1) \geq 0$. La entropía crece, $\Delta S > 0$ para procesos irreversibles o permanece constante, $\Delta S = 0$ para procesos reversibles en todos los procesos adiabáticos que unen dos estados de equilibrio dados de un sistema cerrado. Este enunciado se conoce como **principio de aumento de entropía** o segunda ley de la termodinámica. En otras palabras, si un sistema está aislado térmicamente, su entropía aumenta cuando experimenta procesos irreversibles, y permanece constante en procesos reversibles.

Cabe preguntarse ahora qué le sucede a la entropía del sistema cuando éste interacciona térmicamente con su medio exterior, esto es, cuando los procesos no son adiabáticos. En este caso, habrá que considerar el universo termodinámico del sistema (el conjunto que forman el sistema termodinámico y su medio exterior). El universo termodinámico constituye un sistema aislado térmicamente en sí mismo. Por ello, todos los procesos que puede experimentar son adiabáticos. En consecuencia, se puede establecer el siguiente enunciado: el cambio de entropía del universo termodinámico asociado a un sistema sólo puede ser positivo (procesos irreversibles) o nulo (procesos reversibles)

En otras palabras, si un sistema no está aislado térmicamente, la entropía total (sistema + entorno) aumenta cuando experimenta procesos irreversibles, y permanece constante en procesos reversibles, $\Delta S_{total} = \Delta S_{sist} + \Delta S_{ent} \geq 0$.

En forma diferencial esto puede escribirse como

$$dS_{univ} = d_e S + d_i S \geq 0$$

El término $d_i S$, que recibe el nombre de **producción de entropía**, representa el cambio de entropía del sistema resultante de los procesos que tienen lugar en el interior del sistema. Tiene un signo definido. $d_i S \geq 0$. El término $d_e S$ representa el cambio de entropía del sistema resultante del intercambio de energía (térmica y mecánica) con su medio exterior. No tiene un signo definido, esto es, puede ser positivo, negativo o nulo.

6.9 Procesos reversibles e irreversibles

Un proceso es reversible si es posible devolver al sistema y a su entorno a sus respectivos estados iniciales. En caso contrario, el proceso es irreversible.

Para todo proceso reversible existe el proceso inverso, tal que en este último se cumple: (i) las variables termodinámicas pasan por los mismo valores que el proceso original, pero siguiendo la secuencia inversa; (ii) los intercambios de trabajo y de calor tienen lugar con el mismo medio exterior que el del proceso original y sus valores tienen el mismo valor absoluto y signo contrario.

La realización de un proceso irreversible no quiere decir que no se pueda devolver al sistema a su estado inicial, sino que si se hace sería entonces imposible devolver también su entorno al estado en el que se encontraba inicialmente. Existen diferentes causas que provocan la irreversibilidad de un proceso. Por ejemplo, la transferencia de calor ocasionada por una diferencia de temperaturas, la presencia de rozamiento, mezcla de sustancias, cambios de volumen causados por una diferencia finita de presiones, la resistencia eléctrica, la presencia de reacciones químicas, los fenómenos de histéresis, entre otras. Todos estos hechos sugieren que los procesos naturales son irreversibles.

Utilizando como criterio el cambio de entropía del universo asociado a un sistema termodinámico, los procesos pueden clasificarse como:

- Los procesos irreversibles son aquéllos que satisfacen $\Delta S_{total} > 0$.
- Los procesos reversibles son aquéllos que cumplen $\Delta S_{total} = 0$.

En consecuencia, se puede decir que la dirección natural en la que evolucionan los sistemas es aquella en la que la entropía del universo termodinámico crece. En la naturaleza, sólo son posibles aquellos procesos que no contradicen el segundo principio de la termodinámica.

6.10 Diagramas temperatura-entropía

Las representaciones gráficas del tipo T-S pueden ser útiles para estimar el calor puesto en juego en procesos termodinámicos. Se puede escribir que la cantidad de calor que se le proporciona a un sistema en un proceso infinitesimal reversible es:

$$dQ_{rev} = TdS$$

El área situada bajo la curva que representa un proceso en un diagrama T-S se corresponde con el calor puesto en juego, de manera que en un proceso reversible desde un estado 1 hasta un estado 2 se tiene que

$$Q_{rev} = \int_1^2 TdS$$

En un ciclo, se tiene que

$$Q_{rev} = \oint TdS$$

Los procesos isotermos y adiabáticos reversibles son los que tienen la representación gráfica más sencilla en este tipo de diagramas. En un proceso isotermo, es evidente que su representación es una recta horizontal, donde para cada valor de S se tiene el mismo valor de T. En el caso de un proceso adiabático reversible se tiene que $dQ_{rev} = 0$, en consecuencia, si la temperatura no es nula, se concluye que $dS = 0$, y $S = cte$. Se trata entonces de un proceso isoentrópico en el que para distintas temperaturas se tiene siempre el mismo valor de la entropía. Su representación gráfica sería una recta vertical. En consecuencia, la representación gráfica de un ciclo de Carnot sería un rectángulo o un cuadrado, ya que está constituido por dos etapas isotérmicas y dos etapas isoentrópicas.

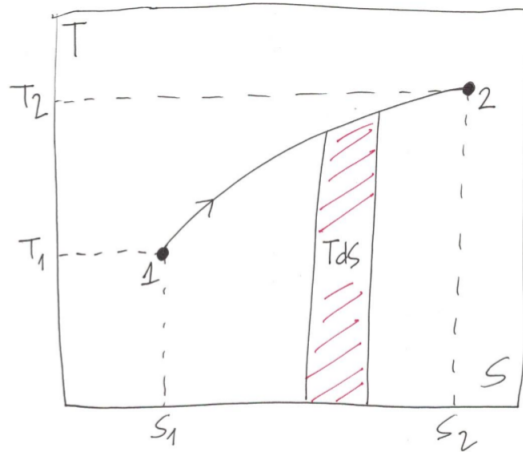


Figura 4: Representación esquemática de un proceso $1 \rightarrow 2$

6.11 Ecuación trabajo-entropía

Considérese un sistema A que realiza un ciclo ($\Delta U = 0$) termodinámico intercambiando energías Q_1 y Q_2 con dos focos térmicos de temperaturas T_1 y T_2 ($T_1 > T_2$), respectivamente, produciendo un trabajo W sobre su medio exterior. El cambio de entropía del sistema es nulo, mientras que el cambio de entropía del universo es:

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_A + \Delta S_{FT1} + \Delta S_{FT2} = -\frac{|Q_1|}{T_1} + \frac{|Q_2|}{T_2} \geq 0$$

El trabajo transferido por el sistema al medio en un ciclo es:

$$|W| = |Q_1| - |Q_2|$$

Combinando estas dos ecuaciones, se puede obtener la siguiente relación para el trabajo que el sistema realiza sobre el medio exterior:

$$|W| = \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right) |Q_1| - T_2 \Delta S_{univ} \quad (44)$$

y para el calor que el sistema recibe del foco caliente

$$|Q_1| = \left(\frac{T_1}{T_1 - T_2}\right) |W| + \left(\frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2}\right) \Delta S_{univ} \quad (45)$$

El rendimiento se define como $\eta = |W|/|Q_1|$. Entonces, el rendimiento será máximo si $|W|$ es máximo o si $|Q_1|$ es mínimo. Se va a demostrar este enunciado.

El trabajo es máximo si $\Delta S_{univ} = 0$ en la ecuación (44), esto es, si el proceso es reversible

$$|W|_{max} = \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right) |Q_1|$$

en cuyo caso el rendimiento será

$$\eta_{max} = \frac{|W|_{max}}{|Q_1|} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

que corresponde al de un motor de Carnot. Un ciclo de Carnot es el que suministra más trabajo para una cantidad dada de energía, en forma de calor, absorbida del foco a mayor temperatura.

El calor es mínimo si $\Delta S_{univ} = 0$ en la ecuación (45), esto es, si el proceso es reversible

$$|Q_1|_{min} = \left(\frac{T_1}{T_1 - T_2}\right) |W|$$

en cuyo caso el rendimiento será

$$\eta_{max} = \frac{|W|}{|Q_1|_{min}} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

que corresponde al de un motor de Carnot. Un ciclo de Carnot es el que necesita absorber menor cantidad de calor del foco a mayor temperatura para proporcionar una cantidad dada de energía, en forma de trabajo.

Se define el trabajo perdido como la diferencia entre el trabajo máximo que un sistema puede proporcionar (como hemos visto, en procesos reversibles) y el trabajo que proporciona (en procesos irreversibles):

$$|W|_{perdido} \equiv |W|_{max} - |W| = T_2 \Delta S_{univ} \geq 0$$

Esta expresión se denomina ecuación trabajo-entropía, y muestra la relación entre el aumento de entropía y el trabajo perdido por la existencia de irreversibilidades. Este trabajo perdido puede interpretarse como la energía inútil para realizar trabajo. En este sentido, si la energía es una medida de la capacidad de un sistema para realizar trabajo, la entropía es una medida de cómo esta capacidad ha sido devaluada. Este resultado se conoce con el nombre de degradación de la energía. Se ha obtenido para un motor térmico, pero es un resultado de validez universal, sea cuál sea el sistema físico. En otras palabras, la calidad de la energía, entendida como la capacidad para realizar trabajo, en el universo disminuye en todos los procesos reales (irreversibles). Las transferencias energéticas que tienen lugar en los procesos naturales degradan la calidad de la energía. Únicamente en los procesos reversibles, los cuales no tienen existencia real, se mantendría la calidad de la energía.

6.12 Cálculo de cambios de entropía

Consideremos un sistema cerrado que experimenta un cambio de estado determinado desde un estado inicial 1 hasta un estado final 2. Es importante observar que, una vez que hemos fijado los estados inicial y final del sistema, el cambio de entropía tiene un valor dado, al ser función de estado. Podemos calcular el cambio de entropía a partir del conocimiento del calor intercambiado por el sistema y de la temperatura del sistema, utilizando la ecuación:

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{dQ_{rev}}{T}$$

Sin embargo, debemos asegurarnos que el proceso que ha realizado el sistema es reversible. En caso de que el proceso no fuera reversible la relación escrita arriba no sería válida, tal como pone de manifiesto la desigualdad de Clausius. Los procesos adiabáticos reversibles son isoentrópicos

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ_{rev}}{T} = 0$$

En los procesos isotermos la temperatura del sistema es la misma en los estados inicial y final. En consecuencia, para los procesos que además de isotermos son reversibles se cumple

$$\Delta S = \frac{1}{T} \int_1^2 dQ_{rev} = \frac{Q_{rev}}{T}$$

Otra manera de calcular el cambio de entropía es haciendo uso del hecho de que es una función de estado. En este caso, la entropía tiene asociada una diferencial exacta que permite el cálculo del cambio de entropía empleando la siguiente expresión:

$$\Delta S = \int_1^2 dS$$

Este modo de calcular el cambio de entropía es válido independientemente de si el proceso es reversible o irreversible. Basta emplear una expresión adecuada de dS en términos de las variables del proceso para poder calcular el cambio de entropía. A modo de ejemplo, deduciremos algunas de estas expresiones. En el caso de un sistema hidrostático, para un proceso infinitesimal reversible, se tiene

$$dS = \frac{1}{T}(dU + PdV) \quad (46)$$

Utilizando, por ejemplo, T y V como variables independientes, la variación infinitesimal de energía interna es:

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

Sustituyendo en la ecuación (46) se tiene:

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

Escogiendo T y P como variables independientes se llega a

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

Para un proceso a V constante

$$\Delta S = C_V \ln \left(\frac{T_1}{T_2} \right)$$

Para un proceso a P constante

$$\Delta S = C_p \ln \left(\frac{T_1}{T_2} \right)$$

6.13 Un ejemplo, entropía del gas ideal

La ecuación de Gibbs, eligiendo como variables de estado la temperatura y el volumen (T, V), para un gas ideal puede escribirse como:

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \frac{nR}{V} dV$$

donde se ha hecho uso de la relación

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

Considerando que C_V es independiente de la temperatura e integrando definida e indefinidamente se obtiene:

$$S = S_0 + C_V \ln T + nR \ln V$$

donde S_0 queda como la constante de integración. Este resultado indica que la entropía del gas ideal aumenta con la temperatura y con el volumen. Si calculamos el cambio de entropía cuando el gas pasa desde el estado de equilibrio 1 hasta el estado 2, se obtiene:

$$\Delta S = C_V \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) + nR \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

Escogiendo las variables (T, P), tendríamos

$$dS = \frac{C_p}{T} dT - \frac{nR}{p} dp$$

$$\Delta S = n \left[\bar{C}_p \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) - R \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right) \right]$$

$$S = S_0 + C_p \ln T - nR \ln P$$

7 Formalismo termodinámico para sistemas hidrostáticos

7.1 Ecuación fundamental de la termodinámica, ecuaciones de estado y relaciones de Maxwell

7.1.1 Representación energética

La ecuación fundamental de la termodinámica o ecuación de Gibbs es

$$dU = TdS - PdV + \sum_{k=1}^c \mu_k dn_k, \quad U = U(S, V, n_1, \dots, n_c) \quad (47)$$

Esta relación matemática recibe el nombre de **ecuación fundamental del sistema en representación energética** y mostraremos que permite calcular todas las funciones termodinámicas del sistema. En este sentido, la ecuación fundamental proporciona una representación completa de las propiedades termodinámicas del sistema. Se dice que las variables independientes (S, V, n_1, \dots, n_c) son las **variables naturales o propias de U**. Nótese que todas las variables que aparecen en la ecuación fundamental son variables extensivas. Si multiplicáramos las variables extensivas independientes por un factor λ constante, es fácil verificar de (47) que se cumplirá la siguiente relación matemática:

$$\lambda U(S, V, n_1, \dots, n_c) = U(\lambda S, \lambda V, \lambda n_1, \dots, \lambda n_c) \quad (48)$$

Una función de este tipo recibe el nombre de función homogénea de primer orden. La ecuación fundamental permite calcular la temperatura y la presión del sistema, y el potencial químico de todos los componentes del mismo mediante las **ecuaciones de estado**. Estas relacionan las variables dependientes del sistemas con derivadas parciales de la ecuación fundamental del sistema. En nuestro caso, las ecuaciones de estado del sistema en la representación energética son:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,n}, \quad T = T(S, V, n_1, \dots, n_c) \quad (49)$$

$$-P = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,n}, \quad P = P(S, V, n_1, \dots, n_c) \quad (50)$$

$$\mu_k = \left(\frac{\partial U}{\partial n_k} \right)_{S,V,n_j; j \neq k}, \quad \mu_k = \mu_k(S, V, n_1, \dots, n_c) \quad (51)$$

Nótese que en las ecuaciones de estado las variables dependientes son intensivas, mientras que todas las variables independientes son variables extensivas. Las funciones de este tipo se dice que son funciones homogéneas de orden cero. Así, por ejemplo, se dice que la temperatura T es una función homogénea de orden cero de sus variables (S, V, n_1, \dots, n_c) porque satisface la siguiente relación matemática

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

Un razonamiento similar puede establecerse para la presión y los potenciales químicos. Los coeficientes termodinámicos del sistema pueden ser obtenidos si se conoce la ecuación fundamental

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_{V,n} &\stackrel{(49)}{=} \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_{V,n} = \frac{T}{C_V} \\ \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_{V,n} &\stackrel{(50)}{=} - \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{V,n} = \frac{1}{V \kappa_s} \end{aligned}$$

Donde $\kappa_s \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S$ es la compresibilidad isoentrópica.

Dado que la energía interna es una función de estado se tiene que cumplir que las derivadas segundas cruzadas de la ecuación fundamental tienen que ser iguales

$$\left[\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \right]_{S,n} = \left[\frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \right]_{V,n} \rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_{S,n} = - \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_{V,n}$$

esta es una **relación de Maxwell**. Otra manera de relacionarla es

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

donde $\beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$ es el coeficiente piezotérmico. Entonces, la **relación de Maxwell** queda:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_{S,n} = - \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_{V,n} = - \frac{\beta PT}{C_V} \quad (52)$$

A continuación deduciremos la ecuación de Euler. Para ello derivamos ambos lados de la ecuación (48) con respecto a λ manteniendo S, V, n_1, \dots, n_c constantes. El lado izquierdo de esta ecuación puede escribirse como

$$\frac{\partial U(\lambda)}{\partial \lambda} = U$$

porque U también permanece constante. El lado derecho de esta ecuación puede escribirse como

$$\frac{\partial U(\lambda)}{\partial \lambda} = \frac{\partial U(\lambda)}{\partial \lambda S} \frac{\partial (\lambda S)}{\partial \lambda} + \frac{\partial U(\lambda)}{\partial \lambda V} \frac{\partial (\lambda V)}{\partial \lambda} + \sum_{k=1}^c \frac{\partial U(\lambda)}{\partial \lambda n_k} \frac{\partial (\lambda n_k)}{\partial \lambda}$$

donde se ha escrito $U(\lambda)$ por $U(\lambda S, \lambda V, \lambda n_1, \dots, \lambda n_c)$ para simplificar. En las derivadas con respecto a λ , como S, V, n_1, \dots, n_c permanecen constantes, se tiene que

$$\begin{aligned} \frac{\partial (\lambda S)}{\partial \lambda} &= S \\ \frac{\partial (\lambda V)}{\partial \lambda} &= V \\ \frac{\partial (\lambda n_k)}{\partial \lambda} &= n_k \end{aligned}$$

El resto de las derivadas se pueden escribir como

$$\begin{aligned} \frac{\partial U(\lambda S, \lambda V, \lambda n_1, \dots, \lambda n_c)}{\partial \lambda S} &= T \\ \frac{\partial U(\lambda S, \lambda V, \lambda n_1, \dots, \lambda n_c)}{\partial \lambda V} &= -P \\ \frac{\partial U(\lambda S, \lambda V, \lambda n_1, \dots, \lambda n_c)}{\partial \lambda n_k} &= \mu_k \end{aligned}$$

Una forma de simplificar el proceso es empleando el **Teorema de Euler**: si $f(x_1, x_2, \dots, x_c)$ es una función homogénea de grado n se cumple:

$$\sum_{i=1}^c x_i \frac{\partial f}{\partial x_i} = n f(x_1, x_2, \dots, x_c)$$

Si combinamos todos estos resultados se obtiene la siguiente relación matemática

$$U = TS - PV + \sum_{k=1}^c \mu_k n_k$$

Esta ecuación recibe el nombre de **ecuación de Euler** en la representación de la energía. Si el sistema fuera monocomponente, la ecuación de Euler se escribiría como sigue:

$$U = TS - PV + \mu n$$

Si derivamos la ecuación de Euler,

$$dU = TdS + SdT - PdV - VdP + \sum_{k=1}^c \mu_k dn_k + \sum_{k=1}^c n_k d\mu_k$$

y comparamos esta ecuación con la ecuación (45) se tiene

$$SdT - VdP + \sum_{k=1}^c n_k d\mu_k = 0$$

Esta relación entre las variables intensivas del sistema se denomina **ecuación de Gibbs-Duhem**. En el caso de un sistema monocomponente se puede escribir como

$$d\mu = -sdT + vdP$$

donde s es la entropía molar y v el volumen molar.

7.1.2 Representación entrópica

La ecuación fundamental del sistema en la representación de la entropía para un sistema termodinámico general es, partiendo de la ecuación fundamental en representación de la energía:

$$dS = \frac{1}{T}dU - \sum_{i=1}^r \frac{Y_i}{T}dx_i, \quad S = S(U, X_1, X_2, \dots, X_r)$$

y las ecuaciones de estado en dicha representación

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_X, \quad T = T(U, X_1, \dots, X_r)$$

$$-\frac{Y_i}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial X_i} \right)_{U, X_k (k \neq i)}, \quad Y_i = Y_i(U, X_1, \dots, X_r)$$

Particularizando para un sistema hidrostático, la ecuación fundamental del sistema en la representación de la entropía es:

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV - \sum_{k=1}^c \frac{\mu_k}{T}dn_k, \quad S = S(U, V, n_1, \dots, n_c)$$

Se dice que las variables independientes (U, V, n_1, \dots, n_c) son las variables naturales o propias de S . Dado que todas las variables que aparecen en la ecuación fundamental son variables extensivas, podemos afirmar que la entropía S es una función homogénea de primer orden respecto de las variables extensivas U, V y n_k . Tenemos además que

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,n} dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U,n} dV + \sum_{k=1}^c \left(\frac{\partial S}{\partial n_k} \right)_{U,V,n_j (j \neq k)} dn_k$$

Por lo que las ecuaciones de estado en representación de la entropía queda

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,n} = \frac{1}{T}, \quad T = T(U, V, n_1, \dots, n_c)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U,n} = \frac{P}{T}, \quad P = P(U, V, n_1, \dots, n_c)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial n_k} \right)_{U,V,n_k (k \neq j)} = -\frac{\mu_k}{T}, \quad \mu_k = \mu_k(U, V, n_1, \dots, n_c)$$

Las derivadas segundas de la ecuación fundamental permiten obtener relaciones matemáticas para los coeficientes termodinámicos del sistema

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right)_{V,n} = -\frac{1}{T^2 C_V}$$

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \right)_{U,n} = \frac{1}{T^2} \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{U,n} - P \right] \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_{U,n}$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial U} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U,n} \right]_{V,n} = \left[\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,n} \right]_{U,n} = \frac{P}{T^2 C_V} (\beta T - 1)$$

Los requisitos para que una ecuación sea considerada la ecuación fundamental de un sistema son:

- S es una función monótona creciente de U (de manera equivalente, U es una función monótona creciente de S).
- S es una función homogénea de primer orden respecto de las variables extensivas U, V y n_k (U es una función homogénea de primer orden respecto de S, V y n_k).
- A menos que la ecuación excluya el límite $T \rightarrow 0$ en su rango de aplicación, se debe cumplir que $S \rightarrow 0$ cuando $T \rightarrow 0$.

La ecuación fundamental de un sistema se puede obtener a partir de medidas experimentales o empleando métodos de mecánica estadística.

7.2 Principios de extremo para sistemas hidrostáticos cerrados

7.2.1 Condiciones de equilibrio

Consideremos un proceso elemental en el que un sistema hidrostático cerrado pasa de un estado de equilibrio a otro estado de equilibrio infinitesimalmente próximo. Haciendo uso del Primer Principio

$$\delta Q = dU + P_{ext}dV$$

y del segundo principio (desigualdad de Clausius)

$$T_{ext}dS \geq \delta Q \rightarrow T_{ext}dS \geq dU + P_{ext}dV$$

Si el proceso es reversible, la temperatura y la presión del sistema son iguales a las de su medio exterior ($P_{ext} = P$) y se tiene que $TdS = dU + PdV$. En cambio, si el proceso es real (irreversible), la desigualdad conduce a $T_{ext}dS > dU + P_{ext}dV$. Si el sistema está aislado se tiene que $\delta Q = 0$ y $\delta W = 0$, y por tanto, $dU = 0$. En consecuencia, se tiene que $dS \geq 0$. Esta conclusión puede escribirse matemáticamente como sigue:

$$(dS)_{U,V} \geq 0$$

donde la igualdad se satisface cuando el proceso es reversible. Este resultado indica que en un sistema cerrado en el que su energía interna y su volumen permanecen constantes, la entropía sólo puede crecer cuando tienen lugar procesos reales.

Cabría ahora preguntarse si en un sistema aislado en el que tienen lugar procesos reales (irreversibles) el aumento de su entropía tiene lugar de forma indefinida sin que se llegue a alcanzar una cota superior. Haciendo uso del Principio de equilibrio de Gibbs se postula que la entropía no puede crecer de forma indefinida, sino que alcanza un valor máximo con respecto a todos los cambios durante los cuales U y el volumen V (o cualquier otra variable de configuración) permanecen constantes. Esto es, consideremos un sistema cuya entropía es S_i . Si mantenemos en dicho sistema la energía interna y el volumen constantes, los procesos que tengan lugar serán tales que la entropía del sistema sólo puede crecer. Cuando el sistema alcance el estado de final de equilibrio, los cambios cesarán y la entropía del sistema, S_f , tendrá un valor máximo, esto es, $\Delta S = (S_f - S_i)_{U,V} \geq 0$, donde la igualdad se cumple cuando los procesos son reversibles. En algunos libros, este resultado recibe el nombre de **Postulado de entropía máxima**.

Ahora bien, la entropía sólo está definida para estados de equilibrio, y para que exista un proceso es preciso que el estado inicial no sea de equilibrio. Para compatibilizar ambas cosas, el estado inicial debe corresponder a un sistema compuesto en un estado de equilibrio ligado, formado por dos o más subsistemas que se encuentran en equilibrio interno y entre los cuales se encuentran interpuestas ligaduras que impiden que se alcance el equilibrio mutuo entre ellos. En estas condiciones, cuando se suprime una o varias de las ligaduras impuestas entre los subsistemas, se producen cambios internos irreversibles que conducen al sistema a un estado final único de equilibrio. Este estado final de equilibrio se caracteriza por tener un valor máximo para su entropía. Recordemos que la entropía del sistema compuesto es igual a la suma de las entropías de los subsistemas que lo forman, y que la entropía de cada subsistema está definida al encontrarse en estados de equilibrio tanto al comienzo como al final del proceso.

También se puede establecer un principio de extremo para la energía interna del sistema cerrado cuando se satisfacen ciertas condiciones.

$$dU \leq T_{ex}dS - P_{ext}dV$$

Si el sistema mantiene su entropía y su volumen constantes, se tiene que

$$(dU)_{S,V} \leq 0$$

Este resultado indica que en un sistema cerrado en el que su entropía y su volumen permanecen constantes, la energía interna sólo puede disminuir cuando tienen lugar procesos reales. En otras palabras, en los procesos que tienen lugar en un sistema hidrostático cerrado mantenido la entropía y volumen constantes, su energía interna sólo puede disminuir (procesos irreversibles) o permanecer constante (procesos reversibles), alcanzando un valor mínimo en el estado final de equilibrio, $\Delta U = (U_f - U_i)_{S,V} \leq 0$, donde U_f y U_i son las energías internas del sistema en los estado final e inicial, respectivamente. En algunos libros, este resultado recibe el nombre de **Postulado de energía interna mínima**.

7.2.2 Criterio para determinar el estado final de equilibrio

Definimos un proceso virtual (imaginario), que se utiliza para adaptar el formalismo termodinámico a las herramientas matemáticas para el estudio de extremos y porque nos permite emplear las expresiones de los procesos reversibles.

En el sistema, inicialmente en un estado de equilibrio ligado existen ligaduras que, al eliminarlas, se producen transferencias infinitesimales de energía entre los sistemas que componen el sistema compuesto hasta alcanzar un estado final de equilibrio.

$\delta \rightarrow$ variaciones virtuales de primer orden

$\delta^2 \rightarrow$ variaciones virtuales de segundo orden

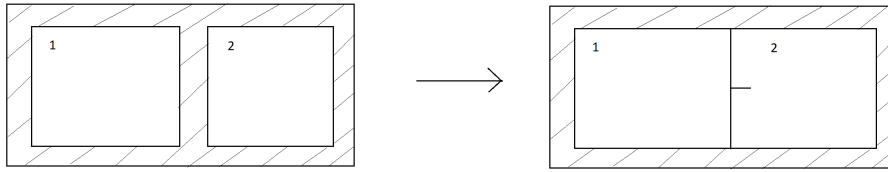
Si utilizamos el principio de máxima entropía para el caso de un sistema hidrostático aislado ($U = cte, V = cte$), entonces, el estado final de equilibrio corresponde a un estado de máxima entropía.

$$\delta S = 0 \quad y \quad \delta^2 S < 0$$

Usando el principio de mínima energía interna ($S = cte, V = cte$), el estado final de equilibrio corresponde a un estado de mínima energía interna

$$\delta U = 0 \quad y \quad \delta^2 U > 0$$

7.2.3 Determinación de las condiciones de equilibrio



La figura representa un sistema aislado compuesto por dos subsistemas separados por una pared adiabática fija. La pared adiabática es sustituida por un pistón móvil, es decir, una pared diérgica y diatérmica. Empleando la representación entrópica:

$$S(U_1, V_1, U_2, V_2) = S_1(U_1, V_1) + S_2(U_2, V_2)$$

$$dS = dS_1 + dS_2 = \frac{1}{T_1} dU_1 + \frac{P_1}{T_1} dV_1 + \frac{1}{T_2} dU_2 + \frac{P_2}{T_2} dV_2$$

además, en esta representación se cumple

$$U = U_1 + U_2 = cte$$

$$V = V_1 + V_2 = cte$$

Si nos imaginamos un proceso virtual de intercambio de energía entre los subsistemas 1 y 2

$$\delta S = \delta S_1 + \delta S_2$$

$$\delta S_1 = \frac{1}{T_1} dU_1 + \frac{P_1}{T_1} dV_1$$

$$\delta S_2 = \frac{1}{T_2} dU_2 + \frac{P_2}{T_2} dV_2$$

Como U y V permanecen constantes entonces

$$\delta U = \delta U_1 + \delta U_2 = 0 \quad \Rightarrow \quad \delta U_1 = -\delta U_2$$

$$\delta V = \delta V_1 + \delta V_2 = 0 \quad \Rightarrow \quad \delta V_1 = -\delta V_2$$

Entonces podemos escribir

$$\delta S = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)_{eq} \delta U_1 + \left(\frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2} \right)_{eq} \delta V_1$$

entonces, como δU_1 y δV_1 van a ser completamente independientes, $\delta S = 0$ implica que los paréntesis deben de anularse, y por tanto

$$\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)_{eq} = 0 \quad \Rightarrow \quad T_1^{eq} = T_2^{eq} \quad \text{equilibrio térmico}$$

$$\left(\frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2} \right)_{eq} = 0 \quad \Rightarrow \quad P_1^{eq} = P_2^{eq} \quad \text{equilibrio mecánico}$$

7.2.4 Condiciones de estabilidad

La existencia de una función termodinámica que presenta un valor máximo o mínimo en los estados de equilibrio asegura la estabilidad de los mismos frente a fluctuaciones o perturbaciones. Si se perturba un sistema separándolo del estado de equilibrio, éste es **estable** si al eliminar la perturbación el sistema regresa al estado de equilibrio inicial. Consideremos, por ejemplo, un sistema que ha evolucionado hasta alcanzar un estado final de equilibrio caracterizado por un valor máximo de la entropía. Imaginemos que tratamos de desequilibrar el sistema provocando pequeños cambios en su temperatura o en su presión (mediante calor o trabajo). Si eliminamos ahora la perturbación y permitimos que el sistema evolucione libremente, observaríamos que la perturbación desaparece con el tiempo y el sistema recuperaría el estado original de equilibrio. Diríamos entonces que el estado de equilibrio del sistema, o el sistema, es estable frente a perturbaciones.

Analicemos matemáticamente la condición de extremo de la entropía o de la energía interna. Considérese un sistema hidrostático homogéneo y cerrado en equilibrio con un volumen V_{eq} , una entropía S_{eq} y una energía interna U_{eq} . Consideremos que el estado de equilibrio está caracterizado por un valor mínimo de la energía interna. Si ahora perturbamos el sistema, la energía interna del sistema puede ser escrita, empleando un desarrollo en serie de Taylor, como

$$U \approx U_{eq} + \delta^1 U + \delta^2 U + \dots$$

Recordemos que como la energía interna es mínima, se tiene que $\delta^1 U = 0$ y $\delta^2 U > 0$. El cambio de la energía interna del sistema puede ser estimado con respecto al valor de equilibrio

$$\Delta U \equiv U - U_{eq} = \delta^2 U$$

Si desarrollamos el diferencial de segundo orden de la energía interna con respecto a las variables S y V se tiene que

$$\delta^2 U = \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_V^{(eq)} (\delta S)^2 + 2 \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \right)_{V,S}^{(eq)} \delta S \delta V + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_S^{(eq)} (\delta V)^2 \right]$$

Si imponemos la condición de mínimo, se tiene que han de cumplirse las siguientes relaciones matemáticas

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_V^{(eq)} &> 0 \\ \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_S^{(eq)} &> 0 \end{aligned}$$

Entonces

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_V^{(eq)} = \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V^{(eq)} = \frac{T}{C_V} > 0$$

de donde se tiene que $C_V > 0$. Este resultado se conoce como **condición de estabilidad térmica**. Y teniendo en cuenta que $C_V = (\delta Q/dT)_V$, indica que si se proporciona (toma) energía en modo calor a (de) un sistema que se encuentra en un estado de equilibrio, manteniendo su volumen constante, su temperatura tiene que aumentar (disminuir). Y también

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_S^{(eq)} = - \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S^{(eq)} = \frac{1}{V \kappa_S} > 0$$

que implica que $\kappa_S > 0$. Este resultado recibe el nombre de **condición de estabilidad mecánica**. Y teniendo en cuenta que $\kappa_T = (-1/V)(\partial V/\partial P)_T$, indica que si se aumenta (disminuye) la presión de un sistema en equilibrio, manteniendo constante su temperatura, su volumen tiene que disminuir (aumentar).

Aunque no se va a demostrar, se puede deducir que $C_P > 0$. Si ahora combinamos las dos últimas ecuaciones se tiene que

$$\frac{C_P}{C_V} = \frac{k_T}{k_S}$$

Esta relación matemática se conoce como **relación de Reech**. Si ahora consideramos la relación de Mayer podemos escribir las condiciones de estabilidad térmica y mecánica como

$$C_P > C_V > 0, \quad k_T > k_S > 0$$

8 Representaciones alternativas para sistemas hidrostáticos

8.1 Potenciales termodinámicos

La ecuación fundamental para la energía interna es

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

en forma diferencial

$$dU = TdS - PdV$$

Las variables naturales de la energía interna son la entropía y el volumen. Estas variables son extensivas de manera que, en general, o bien son variables difíciles de medir o bien difíciles de controlar. Por ello sería deseable trabajar con variables independientes que se pudieran medir y controlar con mayor facilidad, tales como la temperatura y la presión.

8.1.1 Potencial de Helmholtz

El potencial de Helmholtz es una función de estado que tiene como variables naturales la temperatura y el volumen, y se designa con la letra F . De manera que la relación matemática $F = F(T, V)$ recibe el nombre de ecuación fundamental de un sistema termodinámico en la representación del potencial de Helmholtz. Este potencial se obtiene de la transformada de Legendre de la energía interna

$$F(T, V) = U(S, V) - S \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = U - TS$$

La ecuación fundamental en forma diferencial en esta representación es

$$dF = -SdT - PdV \quad (53)$$

Dado que el sistema es cerrado ($n = \text{constante}$), la ecuación fundamental puede ser escrita fácilmente en términos de variables molares

$$df = -sdT - Pdv$$

donde f ($f = F/n$) es el potencial de Helmholtz molar, s ($s = S/n$) es la entropía molar y v ($v = V/n$) el volumen molar.

Se denominan ecuaciones de estado en la representación del potencial de Helmholtz a las siguientes relaciones matemáticas:

$$S(T, V) = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V, \quad P(T, V) = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T$$

Los coeficientes termodinámicos del sistema se obtienen a partir de las derivadas segundas del potencial de Helmholtz con respecto a sus variables naturales

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_V &= - \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = - \frac{C_V}{T} \\ \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_T &= - \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = - \frac{1}{V\kappa_T} \end{aligned}$$

y las relaciones de Maxwell a partir de las derivadas segundas cruzadas

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

por tanto

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

el potencial de Helmholtz también recibe el nombre de energía libre, ya que se trata de la energía que puede transformarse íntegramente en trabajo. El cambio del potencial de Helmholtz en un proceso isotermodinámico reversible es igual al trabajo realizado durante el proceso

$$\Delta F = \int dF = - \int PdV = W_{rev}$$

y

$$U = TS + F$$

$$\Delta U = Q + W$$

8.1.2 Entalpía

La entalpía es una función de estado que tiene como variables naturales la entropía y la presión, y se designa con la letra H. En consecuencia, la relación matemática $H = H(S, P)$ recibe el nombre de ecuación fundamental de un sistema termodinámico en la representación de la entalpía. Este potencial se obtiene de la transformada de Legendre de la energía interna cuando se sustituye el volumen V por su variable conjugada, la presión P,

$$H(S, P) = U(S, V) - V \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = U + PV$$

La ecuación fundamental en forma diferencial es

$$dH = TdS + VdP$$

La ecuación fundamental en forma diferencial puede ser escrita en términos de variables molares

$$dh = Tds + vdP$$

donde h ($h = H/n$) es la entalpía molar.

Se denominan ecuaciones de estado en la representación de la entalpía a las siguientes relaciones matemáticas:

$$T(S, P) = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P, \quad V(S, P) = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S$$

Los coeficientes termodinámicos del sistema que pueden ser obtenidos a partir de las derivadas segundas de la entalpía con respecto a sus variables naturales son la capacidad calorífica a presión constante y el coeficiente de compresibilidad isoentrópica

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 H}{\partial S^2} \right)_P &= \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_P = \frac{T}{C_P} \\ \left(\frac{\partial^2 H}{\partial P^2} \right)_P &= \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S = V\kappa_S \end{aligned}$$

La relación de Maxwell asociada a la entalpía es

$$\begin{aligned} \left[\frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P \right]_S &= \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S \\ \left[\frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S \right]_P &= \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_P \end{aligned}$$

por tanto

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_P$$

El cambio de la entalpía en un proceso isobárico reversible es igual al calor durante el proceso

$$\Delta H = \int dH = - \int TdS = Q_{rev}$$

8.1.3 Potencial de Gibbs

El potencial de Gibbs es una función de estado que tiene como variables naturales la temperatura y la presión, y se designa con la letra G. En consecuencia, la relación matemática $G = G(T, P)$ recibe el nombre de ecuación fundamental de un sistema termodinámico en la representación del potencial de Gibbs. Este potencial se obtiene de la transformada de Legendre de la energía interna cuando se sustituye la entropía S y el volumen V por sus variables conjugadas, la temperatura T y la presión P, respectivamente,

$$G(T, P) = U(S, V) - S \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V - V \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = U - ST + PV$$

La ecuación fundamental en forma diferencial es

$$dG = -SdT + VdP$$

La ecuación fundamental en forma diferencial puede ser escrita en términos de variables molares

$$dg = -sdT + vdP$$

donde g ($g = G/n$) es el potencial de Gibbs molar.

Si se emplean las relaciones matemáticas entre los distintos potenciales termodinámicos, se pueden obtener las siguientes relaciones

$$G = F + PV = H - TS$$

Se denominan ecuaciones de estado en la representación del potencial de Gibbs a las siguientes relaciones matemáticas:

$$S(T, P) = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P, \quad V(T, P) = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T$$

Los coeficientes termodinámicos que se pueden calcular a partir de potencial de Gibbs son la capacidad calorífica a presión constante y el coeficiente de compresibilidad isotérmica

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_P = - \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = - \frac{C_P}{T}$$

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

La relación de Maxwell se obtendría como sigue

$$\left[\frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P \right]_T = - \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T \right]_P = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

por tanto

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

8.2 Diagrama de Born

El diagrama de Born es una regla mnemotécnica que facilita el uso de los potenciales termodinámicos.

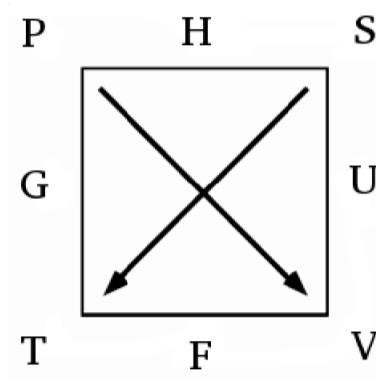


Figura 8.1: Diagrama de Born

Como se ve en la Figura, el diagrama de Born es un cuadrado con flechas en las diagonales apuntando hacia abajo y las letras, empezando desde el centro del lado izquierdo, G,P,H,S,U,V,F,T. Para recordar estas letras existe una regla mnemotécnica: Good Physicist Have Studied Under Very Fine Teachers.

Ecuaciones fundamentales

Para utilizar el diagrama de Born con el fin de obtener las ecuaciones fundamentales hay que seguir los siguientes pasos:

- El primer paso consiste en seleccionar el potencial con el que deseamos trabajar. Como se observa en la Figura, éstos están en el centro de los lados.
- Las variables independientes de esa representación son aquellas situadas en los extremos del segmento en el que se halla el potencial.
- Las variables dependientes asociadas a cada variable independiente es aquella situada en el extremo opuesto de la flecha. Si ésta se recorre en sentido normal (hacia la punta), dicha variable lleva signo positivo; si se recorre en sentido inverso (desde la punta), el signo de la variable es negativo.

La aplicación del diagrama de born para la energía interna es la que sigue: La energía interna U se encuentra en el lateral derecho, siendo las variables adyacentes y, por tanto, independientes la entropía S y el volumen V ; la variable dependiente asociada a la entropía es la temperatura T con sentido positivo; y la variable dependiente asociada al volumen es la presión P con signo negativo. Por tanto obtenemos

$$dU = TdS - PdV$$

Por otro lado, las relaciones de Maxwell también se pueden obtener del diagrama de Born. Con este fin hay que seleccionar las cuatro variables de los vértices

$$\begin{array}{cc} P & S \\ T & V \end{array}$$

La relación de Maxwell correspondiente se obtiene de igualar el cociente de las derivadas parciales de las variables de la derecha con el cociente de las derivadas parciales de las variables de la izquierda, siendo las variables de arriba los numeradores y las de abajo los denominadores; es decir

$$\frac{P}{T} \frac{S}{V} \rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T$$

Al permutar dos variables hay que añadirle un signo menos a una de ellas. Así, si permutamos las variables superiores obtenemos

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

y si permutamos las de la derecha por ejemplo

$$\frac{P}{T} \frac{V}{S} \rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_S = - \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_T$$

8.3 Condiciones de extremo para los potenciales termodinámicos. Equilibrio y estabilidad

8.3.1 Potencial de Helmholtz

Cuando se discutió el Postulado de energía interna mínima se puso de manifiesto que en los procesos termodinámicos la energía interna satisface $dU \leq TdS - PdV$, de manera que si la entropía y el volumen del sistema permanecen constantes, se tiene que $dU \leq 0$, la energía interna disminuye. Y cuando el sistema alcanza el estado final de equilibrio, éste puede ser caracterizado también por tener un valor mínimo para la energía interna. Si combinamos esta relación matemática con la ecuación (53) se obtiene

$$dF \leq -SdT - PdV$$

Este resultado indica que en un sistema cerrado en el que su temperatura y su volumen permanecen constantes, $dF \leq 0$, el potencial de Helmholtz disminuye, postulándose que alcanza un valor mínimo en el estado final de equilibrio, $\Delta F = (F_f - F_i)_{T,V} \leq 0$, donde F_f y F_i son el potencial de Helmholtz del sistema en los estados final e inicial, respectivamente.

8.3.2 Entalpía

Análogamente se tiene que para la entalpía en los procesos termodinámicos se cumple que

$$dH \leq TdS + VdP$$

Este resultado indica que en un sistema cerrado en el que su entropía y su presión permanecen constantes, $dH \leq 0$, la entalpía disminuye, postulándose que alcanza un valor mínimo en el estado final de equilibrio, $\Delta H = (H_f - H_i)_{S,P} \leq 0$, donde H_f y H_i son la entalpía del sistema en los estados final e inicial, respectivamente.

8.3.3 Potencial de Gibbs

Análogamente se tiene que en los procesos termodinámicos el cambio del potencial de Gibbs satisface la siguiente relación

$$dG \leq -SdT + VdP$$

Este resultado indica que en un sistema cerrado en el que su temperatura y su presión permanecen constantes, $dG \leq 0$, la entalpía disminuye, postulándose que alcanza un valor mínimo en el estado final de equilibrio, $\Delta G = (G_f - G_i)_{T,P} \leq 0$, donde G_f y G_i son los valores del potencial de Gibbs del sistema en los estados final e inicial, respectivamente.

9 Sistemas abiertos

9.1 Potencial químico

Existen numerosos sistemas físicos en los cuales la cantidad de materia no permanece constante. En termodinámica, se define un **sistema abierto** como aquél que puede intercambiar materia con su medio exterior a través de sus fronteras. Si las fronteras permiten el intercambio de materia entre el sistema y su medio exterior, éstas reciben el nombre de **paredes permeables**. Si las fronteras impiden el intercambio de materia entre el sistema y su medio exterior, éstas reciben el nombre de **paredes impermeables**. Si las fronteras permite el paso de ciertos componentes e impiden el de otros, las paredes se denominan **paredes semipermeables**.

Se denomina **interacción material o química** a aquella interacción que implica un intercambio de materia entre el sistema y su medio exterior. Este tipo de interacción no sólo implica una transferencia de masa, sino también de energía. Esto es fácil de entender si recordamos que la energía interna del sistema es la suma de las energías cinética y potencial de todas las partículas (átomos, moléculas, etc) del sistema, medidas con respecto al centro de masas del sistema. Si el sistema pierde una partícula, no sólo perderá parte de su masa (la masa de la partícula), sino también parte de su energía interna (la energía cinética de la partícula y la energía potencial de interacción entre la partícula y el resto de las partículas del sistema). ¿Qué parte de la energía que el sistema pierde, al perder una partícula, es calor y qué parte es trabajo?

Las entidades químicas que se requieren para describir la composición de un sistema en equilibrio se denominan **componentes**. Podemos designar el número de componentes de un sistema por la letra **c**. Un sistema formado por un componente ($c = 1$) recibe el nombre de **sistema monocomponente o sustancia pura**. Un sistema formado por dos o más componentes ($c \geq 2$) se denomina **sistema multicomponente**.

Energía interna

Recordamos que la ecuación fundamental de la termodinámica para un sistema hidrostático cerrado se escribe como sigue:

$$dU = TdS - pdV$$

donde ponemos de manifiesto que la energía del sistema puede ser modificada por causas térmicas (primer miembro del término de la derecha de la ecuación) o por causas mecánicas (segundo miembro del término de la derecha de la ecuación). En otras palabras, la energía interna de un sistema puede modificarse de dos maneras: cambiando su entropía y cambiando su volumen. La magnitud del cambio de energía ocasionado depende del valor de la variable intensiva que acompaña a la variación de la variable extensiva. Así, por ejemplo, si aumentamos la entropía de un sistema en una cantidad dS , el aumento de la energía interna del sistema es mayor cuanto mayor sea la temperatura del sistema.

Si tenemos en cuenta que la energía de un sistema abierto puede variar debido a que su masa varíe, se postula que la ecuación fundamental para un sistema abierto puede escribirse como sigue:

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

donde n es el número de moles del sistema. En forma diferencial se escribiría:

$$dU = TdS - pdV + \mu dn \quad (54)$$

donde dn es el número de moles de materia que el sistema intercambia con su medio exterior y μ es una nueva variable termodinámica que recibe el nombre de **potencial químico**, cuya definición es:

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial n} \right)_{S,V}$$

El potencial químico es una variable intensiva y se define como el cambio de la energía interna del sistema cuando el número de moles del sistema cambia en una unidad, manteniéndose constante la entropía y el volumen del sistema. La definición del potencial químico nos permite comprender fácilmente su significado físico: el potencial químico mide el aumento de la energía interna del sistema cuando éste gana un mol de partículas, o viceversa, la disminución de la energía interna del sistema cuando éste pierde un mol de partículas.

En el caso de que el sistema esté formado por varios componentes, esto es, que el sistema esté constituido por partículas de distintos tipos, la ecuación fundamental se escribiría como sigue:

$$U = U(S, V, n_1, n_2, \dots, n_c)$$

$$dU = TdS - pdV + \sum_{k=1}^c \mu_k dn_k \quad (55)$$

donde el potencial químico de las partículas de tipo k es

$$\mu_k \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial n_k} \right)_{S, V, n_j (j \neq k)}$$

donde el número de moles de todos los componentes, excepto el k-ésimo, deben permanecer constantes. A partir de la ecuación fundamental (54), la temperatura y la presión de un sistema abierto se definen como:

$$T \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n}, \quad p \equiv - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n}$$

Si comparamos con las definiciones de la temperatura y la presión para un sistema cerrado, observamos una diferencia. En los sistemas abiertos, es preciso que la cantidad de materia permanezca constante para poder identificar o definir la temperatura y la presión.

Las siguientes ecuaciones reciben el nombre de ecuaciones de estado del sistema en la representación energética:

$$T = T(S, V, n_k), \quad p = p(S, V, n_k), \quad \mu_i = \mu_i(S, V, n_k)$$

Utilizando el Teorema de Euler y algunas operaciones matemáticas sencillas, se pueden obtener dos ecuaciones de enorme interés práctico, la ecuación de Euler en la representación de la energía y la ecuación de Gibbs-Duhem:

$$U = TS - pV + \sum_{k=1}^c n_k \mu_k \quad (56)$$

$$SdT - Vdp + \sum_{k=1}^c n_k d\mu_k = 0$$

En el caso de que el sistema fuera monocomponente (esto es, una sustancia pura), estas dos ecuaciones se escribirán:

$$U = TS - pV + n\mu \quad (57)$$

$$SdT - Vdp + nd\mu = 0 \quad (58)$$

Y si las escribimos utilizando magnitudes molares

$$u = Ts - pv + \mu \quad (59)$$

$$d\mu = -sdT + vdp$$

Escribiremos ahora la ecuación (55) en términos de variables molares. Para simplificar el tratamiento matemático, sin perder generalidad, consideramos que el sistema es monocomponente. En primer lugar dividimos esta ecuación por el número de moles n del sistema

$$\frac{dU}{n} = T \frac{dS}{n} - p \frac{dV}{n} + \mu \frac{dn}{n}$$

Por otra parte se tiene que $u = U/n \rightarrow dU = d(un) = ndu + udn$, entonces

$$dU = ndu + udn, \quad dS = nds + sdn, \quad dV = ndv + vdn$$

Sustituyendo estas tres últimas relaciones matemáticas en la ecuación de arriba se tiene que

$$\left(du + u \frac{dn}{n} \right) = T \left(ds + s \frac{dn}{n} \right) - p \left(dv + v \frac{dn}{n} \right) + \mu \frac{dn}{n}$$

Agrupando términos se obtiene que

$$du + (u - Ts + pv - \mu) \frac{dn}{n} = Tds - pdv$$

La ecuación (59) nos indica que el término entre paréntesis es cero, obteniéndose finalmente que

$$du = Tds - pdv$$

Aunque nuestra definición del potencial químico tiene un significado físico claro, su uso puede presentar ciertas dificultades porque el requerimiento de que la entropía del sistema debe permanecer constante no es fácil de llevar a cabo. Por ello, se suelen proponer otras definiciones para el potencial químico. Veremos, a continuación, que se puede proponer una definición operativa para cada potencial termodinámico.

Potencial de Helmholtz

La definición del potencial de Helmholtz y la ecuación de Euler (56) conducen a

$$F = U - TS = -pV + n\mu \quad (60)$$

Diferenciando la ecuación (60) y combinándola con la ecuación (55), se obtiene la ecuación fundamental en la representación del potencial de Helmholtz F para un sistema abierto:

$$dF = -SdT - pdV + \mu dn$$

donde el potencial químico se define como el cambio del potencial de Helmholtz del sistema cuando el número de moles del sistema cambia en una unidad, manteniéndose constante la temperatura y el volumen del sistema:

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial n} \right)_{T,V}$$

En un laboratorio, es más fácil mantener constante la temperatura de un sistema que su entropía, por ello es más frecuente trabajar con F que con U .

En el caso de que el sistema sea multicomponente (formado por c componentes), las ecuaciones anteriores se escriben como sigue:

$$\begin{aligned} dF &= -SdT - pdV + \sum_{k=1}^c \mu_k dn_k \\ F &= -pV + \sum_{k=1}^c n_k \mu_k \end{aligned} \quad (61)$$

donde el potencial químico de las partículas de tipo k es

$$\mu_k = \left(\frac{\partial F}{\partial n_k} \right)_{T,V,n_j (j \neq k)}$$

La ecuación (61) recibe el nombre de **ecuación de Euler en la representación del potencial de Helmholtz**. Teniendo en cuenta que la ecuación fundamental en la representación del potencial de Helmholtz es $F = F(T, V, n_k)$, las ecuaciones de estado del sistema son:

$$S = S(T, V, n_k), \quad p = p(T, V, n_k), \quad \mu_i = \mu_i(T, V, n_k)$$

que pueden ser determinadas a partir de la ecuación fundamental

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,n} \quad p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,n}$$

Entalpía

La definición de entalpía y la ecuación de Euler (52) para un sistema multicomponente conducen a

$$H = U + PV = TS + \sum_{k=1}^c n_k \mu_k \quad (62)$$

cuyo diferencial es

$$dH = TdS + Vdp + \sum_{k=1}^c \mu_k dn_k$$

donde el potencial químico se define como el cambio de la entalpía del sistema cuando el número de moles de la partículas de tipo k del sistema cambia en una unidad, manteniéndose constante la entropía y la presión del sistema:

$$\mu_k = \left(\frac{\partial H}{\partial n_k} \right)_{S,p,n_j (j \neq k)}$$

La ecuación (62) recibe el nombre de **ecuación de Euler en la representación de la entalpía**. La ecuación fundamental de la entalpía es $H = H(S, p, n_k)$, y las ecuaciones de estado del sistema son:

$$T = T(S, p, n_k), \quad V = V(S, p, n_k) \quad \mu_i = \mu_i(S, p, n_k)$$

que pueden ser determinadas a partir de la ecuación fundamental

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_{p,n} \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{S,n}$$

Potencial de Gibbs

La definición del potencial de Gibbs es

$$G = U - TS - pV$$

Combinando esta ecuación con la ecuación (51) se obtiene la siguiente relación para un sistema con c componentes:

$$G = \sum_{k=1}^c n_k \mu_k \quad (63)$$

Esta ecuación recibe el nombre de **ecuación de Euler en la representación del potencial de Gibbs**. Diferenciando la ecuación (9.1) y combinándola con la ecuación de Gibbs-Duhem, obtenemos la ecuación fundamental en la representación del potencial de Gibbs para un sistema abierto multicomponente:

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{k=1}^c \mu_k dn_k$$

donde el potencial químico de las partículas de tipo k es

$$\mu_k = \left(\frac{\partial G}{\partial n_k} \right)_{T,p,n_j (j \neq k)}$$

La ecuación fundamental en la representación del potencial de Gibbs es $G = G(T, p, n_k)$ y las ecuaciones de estado del sistema son:

$$S = S(T, p, n_k), \quad V = V(T, p, n_k) \quad \mu_i = \mu_i(T, p, n_k)$$

que pueden ser determinadas a partir de la ecuación fundamental

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,n} \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,n}$$

En un sistema monocomponente la función de Gibbs quedaría como sigue:

$$G = n\mu$$

En este caso, el potencial químico del sistema coincide con la función de Gibbs molar del sistema.

Esencialmente, en cualquier de las definiciones anteriores, se observa que el potencial químico no es más que una medida de la ganancia o pérdida de energía de un sistema cuando éste gana o pierde materia. Sin embargo, dependiendo de cómo tenga lugar el intercambio de energía y materia entre el sistema y su entorno (las ligaduras que imponemos al sistema cuando interacciona con su medio exterior), el cálculo del potencial químico tendrá que hacerse con el potencial termodinámico correspondiente

9.2 Dependencia del potencial químico con la temperatura y la presión

Por simplicidad, consideremos un sistema formado por un solo componente. Como escribimos anteriormente, la ecuación de Gibbs-Duhem para este sistema puede escribirse como:

$$d\mu = -sdT + vdp$$

donde aparecen la entropía molar s y el volumen molar v del sistema. Si queremos obtener una expresión matemática para $\mu = \mu(T, p)$ tenemos que integrar la ecuación anterior. La integración puede hacerse de varias maneras. Integremos primero la ecuación de la temperatura. Para ello podemos utilizar la siguiente ecuación:

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \quad (64)$$

Si tomamos un estado de referencia (habitualmente, a una temperatura $T_0 = 298$ K y a una presión $p_0 = 1$ bar), la integración de la ecuación (64) nos daría:

$$S(T, p_0) = S(T_0) + \int_{T_0}^T \frac{C_p}{T} dT = S_0 + \int_{T_0}^T \frac{C_p}{T} dT$$

Sustituyendo en la integral de la temperatura nos quedaría:

$$\int SdT = \int_{T_0}^T S(T, p_0) dT = \int_{T_0}^T \left(S_0 + \int_{T_0}^T \frac{C_p}{T} dT \right) dT \quad (65)$$

La integración de la ecuación (65) da como resultado (después de integrar por partes):

$$\int SdT = S_0(T - T_0) + T \int_{T_0}^T \frac{C_p}{T} dT - \int_{T_0}^T C_p dT \quad (66)$$

La integral correspondiente a la presión es más fácil de calcular. Por ejemplo en el caso de un gas ideal quedaría:

$$\int_{p_0}^p v dp = \int_{p_0}^p \frac{RT}{p} dp = RT \ln \left(\frac{p}{p_0} \right) \quad (67)$$

Combinando la ecuación de Gibbs-Duhem con las ecuaciones (66) y (67) se obtendría que la dependencia funcional del potencial químico de un gas ideal con la presión y la temperatura se escribiría de la siguiente manera:

$$\mu(T, p) = \mu(T_0, p_0) - \frac{S_0}{n}(T - T_0) - \int_{T_0}^T \frac{C_p}{n} dT + T \int_{T_0}^T \frac{C_p}{nT} dT + RT \ln \left(\frac{p}{p_0} \right)$$

Propondremos otra posible manera de abordar el problema de establecer la dependencia del potencial químico con la presión y con la temperatura. A una temperatura dada, la dependencia del potencial químico con la presión puede obtenerse como se muestra a continuación:

$$d\mu_T = v dp$$

Si integramos entre dos valores dados de presión (p_1 y p_2)

$$\begin{aligned} \int_{p_1}^{p_2} d\mu_T &= \int_{p_1}^{p_2} v dp \\ \mu_T(p_2) - \mu_T(p_1) &= \int_{p_1}^{p_2} v dp \end{aligned}$$

donde $\mu_T(p_i) = \mu(T, p_i)$, ($i = 1, 2$). Aquí nos volvemos a encontrar con una circunstancia que nos es familiar en termodinámica: no podemos conocer el valor absoluto del potencial químico, sólo diferencias entre valores del potencial químico. Como en otras ocasiones, para establecer una escala de medidas, consideraremos un estado estándar como punto de referencia. Este estado estándar puede elegirse libremente.

Si tomamos un estado estándar como referencia ($p_1 = 1 \text{ bar} \equiv p_0$), podemos definir el potencial químico en el estado estándar:

$$\mu_T^0(T) = \mu_T(p_1) = \mu_T(p_0)$$

En consecuencia, la dependencia del potencial químico de un sistema con T y p se escribirá:

$$\mu_T(T, p) = \mu_T^0(T) + \int_{p_0}^p v(T, p) dp \quad (68)$$

Si el sistema es un gas ideal, su volumen molar es

$$v(T, p) = \frac{RT}{p}$$

De manera que el potencial químico de un gas ideal se escribirá como sigue:

$$\mu_T(T, p) = \mu_T^0(T) + RT \ln \left(\frac{p}{p_0} \right)$$

Nos indica que, a una temperatura dada, el potencial químico de un gas ideal aumenta con la presión de manera logarítmica.

Si el sistema es un líquido o un sólido, se puede suponer que el volumen molar es constante (no cambia frente a variaciones de presión o temperatura), en cuyo caso, la ecuación (68) se puede escribir:

$$\mu_T(T, p) = \mu_T^0(T) + v(p - p_0)$$

Esta ecuación nos indica que el potencial químico de un líquido o de un sólido, a una temperatura dada, aumenta linealmente con la presión.

A una presión dada, la variación del potencial químico con la temperatura puede escribirse como sigue:

$$d\mu_p = -s dT$$

donde el subíndice p indica que el potencial químico se está estimando para un valor concreto de presión. Si tomamos una temperatura de referencia (T_0), la dependencia del potencial químico de un sistema con la temperatura T, a una presión p dada, se escribirá:

$$\mu_p(T, p) = \mu_p(T_0, p) - \int_{T_0}^T s(T, p) dT = -s_0(T - T_0)$$

donde se ha tomado la entropía de la sustancia en un estado estándar y se ha supuesto constante. Esta ecuación nos indica que, a una presión dada, el potencial químico de una sustancia pura disminuye con la temperatura de forma lineal.

9.3 Magnitudes molares parciales

Las magnitudes o variables termodinámicas pueden ser clasificadas en dos grupos: extensivas e intensivas. Una magnitud extensiva es aquella cuyo valor depende de la cantidad de materia del sistema. Una magnitud cuyo valor no depende de la cantidad de materia del sistema se denomina intensiva.

Esta diferenciación de las variables termodinámicas es importante porque uno de los métodos de estudio habituales en termodinámica consiste en dividir un sistema en varias partes. Al dividir el sistema, ¿El valor de las propiedades del sistema cambiará? La respuesta es sencilla: las magnitudes intensivas permanecerán constantes, mientras que las magnitudes extensivas cambiarán su valor. Para calcular sus nuevos valores tendremos que tener en cuenta que el valor de una magnitud extensiva es igual a la suma de los valores correspondientes a las diferentes partes del sistema.

Una magnitud extensiva puede convertirse en intensiva sin más que dividirla por una variable que cuantifique la cantidad de materia del sistema. De ordinario, se emplean el número de moles o la masa del sistema. Si utilizamos el número de moles, la magnitud resultante se denomina molar. En cambio, si utilizamos la masa, la magnitud resultante se denomina específica. Por ejemplo, si el volumen V del sistema lo dividimos por el número de moles n, obtendremos el volumen molar v del sistema, $v = V/n$. Si el volumen V del sistema lo dividimos por su masa m, obtendremos el volumen específico v_e del sistema, $v_e = V/m$.

Nos falta por definir un nuevo tipo de variable o magnitud cuyo significado no es fácil de entender: **magnitud molar parcial**.

Consideremos, por ejemplo, un sistema formado por dos componentes, agua y etanol (dos líquidos perfectamente miscibles) que ha sido preparado mediante un proceso de mezcla a partir de cantidades conocidas de cada líquido. Supongamos que hemos determinado experimentalmente los volúmenes del agua y del etanol antes de mezclarlos y el volumen final de la mezcla. Descubriremos, sorprendidos, que el volumen final es ligeramente menor que la suma de los volúmenes que inicialmente ocupaban el agua y el etanol. Diremos, entonces, que el volumen no se conserva en las procesos de mezcla ($c > 1$). La explicación de este fenómeno físico es sencilla. El origen de la discrepancia está en las diferencias entre las fuerzas intermoleculares existentes en la mezcla y las existentes en los componentes puros, así como en las diferencias entre el empaquetamiento de las moléculas en la mezcla y su empaquetamiento en los componentes puros, debido a los distintos tamaños y formas de las moléculas que se mezclan. Esto se expresa de la siguiente forma

$$V \neq n_1 v_1 + n_2 v_2$$

En general, dada una variable extensiva Z de un sistema con c componentes ($c > 1$, multicomponente), se observa que

$$Z \neq n_1 z_1 + n_2 z_2 + \dots + n_c z_c$$

donde z_i ($i = 1, 2, \dots, c$) es la variable molar de Z de cada uno de los componentes. Nótese que las variables z_i son intensivas y características de cada uno de los componentes.

¿Es posible escribir una expresión matemática en la que la función Z se escriba como un sumatorio, extendido al número total de componentes, de variables intensivas molares de cada uno de los componentes? Sí, empleando magnitudes molares parciales. Se define la **magnitud molar parcial de Z respecto del componente i-ésimo** como:

$$\bar{z}_i = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_k (k \neq i)} \quad (69)$$

\bar{z}_i es la variación de Z cuando se añade un mol de componente i manteniendo constantes la temperatura, la presión y el resto de las variables de composición. Z es una variable extensiva y, por lo tanto, una función homogénea de primer grado, por lo que la aplicación del teorema de Euler permite escribir la siguiente ecuación:

$$Z(T, p, n_1, n_2, \dots) = n_1 \left(\frac{\partial Z}{\partial n_1} \right)_{T, p, n_2, \dots, n_c} + \dots + n_c \left(\frac{\partial Z}{\partial n_c} \right)_{T, p, n_1, \dots, n_{c-1}}$$

Teniendo en cuenta la ecuación (69), obtenemos la expresión que buscábamos

$$Z(T, p, n_1, n_2, \dots) = n_1 \bar{z}_1 + n_2 \bar{z}_2 + \dots + n_c \bar{z}_c$$

Esta es la forma correcta la variable extensiva Z . Calculemos ahora la magnitud molar parcial de los potenciales termodinámicos.

$$\bar{u}_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_k (k \neq i)}, \quad \bar{f}_i = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_k (k \neq i)}, \quad \bar{h}_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_k (k \neq i)}, \quad \bar{g}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_k (k \neq i)} = \mu_i$$

La razón de la última expresión se encuentra en el hecho de que las variables naturales de G (temperatura T y presión p) son las mismas variables que se han empleado para definir las magnitudes molares parciales. Esta circunstancia tiene consecuencias importantes en el formalismo matemático, ya que la energía de Gibbs de un sistema multicomponente se puede escribir como sumatorio de los potenciales químicos de todos los componentes

$$G = n_1 \bar{g}_1 + n_2 \bar{g}_2 + \dots + n_c \bar{g}_c = n_1 \mu_1 + n_2 \mu_2 + \dots + n_c \mu_c$$

Esto no sucede para el resto de los potenciales termodinámicos. En un sistema formado por un solo componente, las magnitudes molares y las magnitudes molares parciales coinciden. En este caso, además, el potencial de Gibbs molar es el potencial químico

$$G = n\mu \rightarrow \mu = \frac{G}{n} = g$$

9.4 Equilibrio material

¿Cuáles son las condiciones de equilibrio entre dos sistemas que intercambian materia? Consideremos que los dos sistemas (A y B) son sustancias puras, esto es, están formados por un solo tipo de partículas, y además supondremos que éstas son las mismas para los dos sistemas.

Como sólo estamos interesados en la interacción entre A y B, los aislamos de su entorno. Si empleamos el lenguaje de la termodinámica diremos que los sistemas A y B ocupan un recinto de paredes rígidas, adiabáticas e impermeables. Admitimos que los sistemas A y B pueden intercambiar calor, trabajo y materia. En el lenguaje de la termodinámica, decimos que entre A y B existen interacciones térmicas, mecánicas y materiales. O, en otras palabras, decimos que la frontera de separación entre A y B es diatérmica, móvil y permeable.

El sistema A está formado por n_A moles, ocupa un volumen V_A a la presión p_A y su energía interna es U_A . De manera similar definiríamos las variables relevantes del sistema B.

Dado que el sistema total (A+B) está aislado, tenemos que las siguientes variables están sujetas a condiciones de conservación:

$$\text{Número total de moles:} \quad n_A + n_B = n$$

$$\text{Volumen total:} \quad V_A + V_B = V$$

$$\text{Energía interna total:} \quad U_A + U_B = U$$

¿Qué función termodinámica tendrá un valor extremo (máximo o mínimo) cuando se alcance el equilibrio entre A y B? Sabemos que en un sistema aislado, la entropía es máxima en el estado de equilibrio. De manera que, el equilibrio entre A y B se alcanzará cuando la entropía del sistema sea máxima. Como la entropía es una variable extensiva, la entropía del sistema total A+B puede escribirse como suma de las entropías de A y de B:

$$S = S(U_A, V_A, n_A, U_B, V_B, n_B) = S_A(U_A, V_A, n_A) + S_B(U_B, V_B, n_B)$$

donde hemos supuesto que la entropía del sistema total es la suma de las entropías de las dos fases.

¿Cuáles son los valores de las funciones termodinámicas características de A y B cuando se alcance el equilibrio entre ellas? Para responder a esta pregunta consideramos un desplazamiento infinitesimal del estado

de equilibrio en el que las variables U_i , V_i y n_i cambian infinitesimalmente con respecto a sus valores de equilibrio. Como la entropía es un máximo, se tiene que cumplir

$$\delta S = \delta S_A(U_A, V_A, n_A) + \delta S_B(U_B, V_B, n_B) = 0 \quad (70)$$

Podemos relacionar el cambio de entropía de cada sistema con el cambio de sus variables características (nótese que los sistemas A y B son abiertos)

$$\delta S_A = \frac{1}{T_A}(\delta U_A + p_A \delta V_A - \mu_A \delta n_A) \quad (71)$$

$$\delta S_B = \frac{1}{T_B}(\delta U_B + p_B \delta V_B - \mu_B \delta n_B) \quad (72)$$

Sustituyendo (71) y (72) en (70) y teniendo en cuenta las condiciones de conservación, ($\delta X_A = -\delta X_B$), podemos escribir la siguiente ecuación:

$$\left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B}\right) \delta U_A + \left(\frac{p_A}{T_A} - \frac{p_B}{T_B}\right) \delta V_A - \left(\frac{\mu_A}{T_A} - \frac{\mu_B}{T_B}\right) \delta n_A = 0$$

Esta ecuación tiene que cumplirse independientemente de cuáles sean los valores de δU_A , δV_A y δn_A , por ello sus coeficientes en la ecuación tienen que anularse. En consecuencia, tenemos que

$$T_A = T_B$$

Esta ecuación representa la condición para el establecimiento del equilibrio térmico entre A y B. El equilibrio mecánico entre A y B está caracterizado por

$$p_A = p_B$$

El equilibrio material entre A y B (condición de equilibrio con respecto al intercambio de materia entre ellos) está caracterizado por

$$\mu_A = \mu_B$$

Podemos afirmar, entonces, que dos sistemas (en equilibrio térmico y mecánico) que intercambian materia entre sí alcanzarán el equilibrio material cuando tengan el mismo valor para el potencial químico.

De la misma manera que la energía térmica fluye desde las regiones de mayor temperatura a las de menor temperatura, la materia es transferida de las regiones de mayor potencial químico a las regiones de menor potencial químico. Podremos afirmar que el potencial químico desempeña, respecto a la transferencia de materia, un papel análogo al que juegan la temperatura y la presión respecto a los intercambios de energías térmica y mecánica, respectivamente.

Consideremos dos sistemas (A y B), constituidos por el mismo tipo de moléculas, que intercambian materia entre sí. Además, por simplicidad, suponemos que mantendremos su temperatura y presión en valores constantes.

Imaginemos que nuestros sistemas A y B aún no han alcanzado el equilibrio respecto al intercambio de materia. El número total de moléculas del sistema total es constante, esto es

$$n_A + n_B = n = cte$$

$$dn_A = -dn_B$$

donde la última ecuación nos dice que las moléculas que A gana (pierde) son las moléculas que B pierde (gana). El proceso de intercambio de materia ocurre a temperatura y presión constantes, y, como el potencial de Gibbs es mínimo en el equilibrio, este disminuye en el proceso:

$$dG = dG_A + dG_B = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B = (\mu_A - \mu_B) dn_A < 0$$

Si $\mu_A > \mu_B$, la ecuación nos indica que $dn_A < 0$, el sistema A pierde moléculas y el sistema B gana moléculas, $dn_B > 0$. En consecuencia, podemos decir que la materia es transferida de las regiones de mayor potencial químico a las regiones de menor potencial químico. Este resultado, aunque ha sido deducido para un sistema concreto, tiene validez general sean cualesquiera los sistemas físicos considerados, así como las ligaduras a las que estuvieran sujetos.

El análisis anterior se extiende de manera inmediata al caso de que los sistemas A y B sean multicomponentes (formados por moléculas de varios tipos). Si los sistemas A y B tienen c componentes ($k = 1, 2, \dots, c$), el intercambio de materia entre ellos está descrito por

- $\mu_{k,A} > \mu_{k,B}$ transferencia de componente k desde A hacia B
- $\mu_{k,A} = \mu_{k,B}$ equilibrio con respecto al componente k entre A y B
- $\mu_{k,A} < \mu_{k,B}$ transferencia de componente k desde B hacia A

Podemos, por lo tanto, afirmar que las condiciones de equilibrio material entre dos sistemas implican la igualdad de los potenciales químicos de los componentes intercambiados por los sistemas.

Analicemos un caso particular sencillo. Consideremos dos sistemas (A y B) compuestos por moléculas de dos tipos (1 y 2). Imaginemos que la frontera de separación entre los sistemas A y B sólo permite el paso de moléculas de tipo 1. En el lenguaje de la termodinámica decimos que la pared de separación entre A y B es semipermeable: permeable a moléculas de tipo 1 e impermeable a moléculas de tipo 2. Como los sistemas A y B sólo intercambian moléculas de tipo 1, el equilibrio material entre ellos estará caracterizado por la igualdad del potencial químico del componente 1:

$$\mu_{1,A} = \mu_{1,B}$$

Se dice entonces que los sistemas A y B están en equilibrio material con respecto al intercambio de moléculas de tipo 1 (o con respecto al componente 1). El potencial químico del componente 2 en el sistema A no tiene porqué ser igual al potencial químico del componente 2 en el sistema B, al no intercambiar moléculas de tipo 2 entre ellos.

10 Transiciones de fase

10.1 Fase

El hielo, el agua líquida y el vapor de agua son tres fases de una misma sustancia: agua. También estamos familiarizados con el hecho de que dos fases puedan coexistir en equilibrio mutuo: en un vaso podemos mantener cubitos de hielo flotando en agua líquida si la temperatura permanece constante en 0°C a la presión atmosférica. Incluso, si mantuviéramos la presión y la temperatura en los valores del punto triple, podríamos tener coexistiendo las tres fases del agua.

Una **fase** se define como aquella parte de un sistema que es estructural, química y físicamente homogénea. Una fase ocupa una región del espacio y tiene unos límites definidos que la separan de otras fases. Estos límites reciben el nombre de **fronteras de fase**. Si un sistema está formado por una sola fase se denomina **homogéneo**. En cambio, si un sistema está formado por varias fases recibe el nombre de **heterogéneo**.

Las entidades químicas que se requieren para describir la composición de un sistema en equilibrio se denominan **componentes**. Un sistema compuesto por un solo componente recibe el nombre de **sistema mono-componente** o **sustancia pura**. Un sistema formado por dos o más componentes se denomina **sistema multicomponente**.

Rigurosamente, el concepto de fase de la materia no es igual al concepto de estado de agregación de la materia. Se puede decir que estados de agregación de la materia sólo hay tres: sólido, líquido y gas (en algunos libros se dice que el plasma sería el cuarto estado de la materia). En cambio, el número de fases de la materia es ilimitado.

¿Cuál es la diferencias entre fase de la materia y estado de agregación de la materia? Por ejemplo, un sólido puro constituye un único estado de agregación, pero puede constituir varias fases. Estos pueden existir en diferentes estructuras cristalinas o moleculares. Cada estructura sería una fase distinta. Este fenómeno se denomina polimorfismo. Para el carbón se han identificado dos fases distintas, el grafito y el diamante, para el mismo estado de agregación, sólido.

En el caso de sistemas multicomponentes la situación es bastante más complicada. Veamos algunos casos concretos. Si el sistema está compuesto de un líquido y un vapor, el líquido es una fase y el vapor otra. En el caso mezclas de líquidos, si éstos son perfectamente miscibles, se dice que forman una única fase. Por ejemplo, si mezclamos agua y etanol. En cambio, si los líquidos no son miscibles, tendremos tantas fases como líquidos presentes. Por ejemplo, al tratar de mezclar agua y aceite, se observa claramente que no forman una mezcla. En este caso, diremos que tenemos un sistema formado por dos fases líquidas. Si disolvemos completamente una cantidad determinada de sal común en agua, el sistema resultante constituye una fase (una fase líquida). En cambio, si continuamos añadiendo sal al agua y sobrepasamos el límite de saturación del agua, tendremos dos fases: sal (fase sólida) y una disolución acuosa de sal común (fase líquida).

Una fase existe dentro de un rango de temperatura y de presión, entre otras variables. Cuando se modifican los valores de alguna, o algunas, de estas variables se puede producir la aparición de una nueva fase. Se dice, entonces, que se ha producido una **transición de fase**. En otras palabras, una transición de fase es un proceso en un sistema heterogéneo caracterizado por un cambio de las masas de las fases que coexisten en equilibrio, unas a expensas de otras. Se dice que en un sistema hay **coexistencia de fases** cuando están presentes al menos dos fases en equilibrio.

10.2 Equilibrio de fases

Consideremos que el sistema está formado por dos fases (A y B) de la misma sustancia pura, esto es, las fases están formadas por un solo tipo de partículas (átomos, moléculas, iones, etc), y además supondremos que éstas son las mismas para los dos sistemas. ¿Cuáles son las condiciones de equilibrio entre las dos fases que intercambian materia?

Como sólo estamos interesados en la interacción entre A y B, las aislamos de su entorno. Si empleamos el lenguaje de la termodinámica diríamos que el sistema total está formado por dos subsistemas A y B, los cuales ocupan un recinto de paredes rígidas, adiabáticas e impermeables. Entre A y B existen interacciones mecánicas, térmicas y materiales. O, en otras palabras, decimos que la frontera de separación entre A y B es móvil, diatérmica y permeable.

El sistema A está formado por n_A moles, ocupa un volumen V_A a la presión p_A y su energía interna es U_A . De manera similar definiríamos las variables relevantes del sistema B. Dado que el sistema total (A+B) está aislado, tenemos que las siguientes variables están sujetas a condiciones de conservación:

$$\text{Número total de moles: } n_A + n_B = n$$

$$\text{Volumen total: } V_A + V_B = V$$

Energía interna total: $U_A + U_B = U$

¿Qué función termodinámica tendrá un valor extremo (máximo o mínimo) cuando se alcance el equilibrio entre A y B? Sabemos que en un sistema aislado, la entropía es máxima en el estado de equilibrio. De manera que, el equilibrio entre A y B se alcanzará cuando la entropía del sistema sea máxima. Como la entropía es una variable extensiva, la entropía del sistema total A+B puede escribirse como suma de las entropías de A y de B:

$$S = S(U_A, V_A, n_A, U_B, V_B, n_B) = S_A(U_A, V_A, n_A) + S_B(U_B, V_B, n_B) \quad (73)$$

donde hemos supuesto que la entropía del sistema total es la suma de las entropías de las dos fases.

¿Cuáles son los valores de las funciones termodinámicas características de A y B cuando se alcance el equilibrio entre ellas? Para responder a esta pregunta consideramos un desplazamiento infinitesimal del estado de equilibrio en el que las variables U_i , V_i y n_i cambian infinitesimalmente con respecto a sus valores de equilibrio. Como la entropía es un máximo, se tiene que cumplir $\delta S = 0$. Entonces

$$\delta S_A = \frac{1}{T_A}(\delta U_A + p_A \delta V_A - \mu_A \delta n_A) \quad (74)$$

$$\delta S_B = \frac{1}{T_B}(\delta U_B + p_B \delta V_B - \mu_B \delta n_B) \quad (75)$$

Sustituyendo (74) y (75) en (73) y teniendo en cuenta las condiciones de conservación ($\delta X_A = -\delta X_B$), podemos escribir la siguiente ecuación:

$$\left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B}\right) \delta U_A + \left(\frac{p_A}{T_A} - \frac{p_B}{T_B}\right) \delta V_A - \left(\frac{\mu_A}{T_A} - \frac{\mu_B}{T_B}\right) \delta n_A = 0$$

Esta ecuación tiene que cumplirse independientemente de cuáles sean los valores de δU_A , δV_A y δn_A , por ello sus coeficientes en la ecuación tienen que anularse. En consecuencia, tenemos que

$$T_A = T_B$$

Esta ecuación representa la condición para el establecimiento del equilibrio térmico entre A y B. El equilibrio mecánico entre A y B está caracterizado por

$$p_A = p_B$$

El **equilibrio de fase** entre A y B (condición de equilibrio con respecto al intercambio de materia entre ellos) está caracterizado por

$$\mu_A = \mu_B$$

Podemos afirmar, entonces, que dos fases alcanzarán el equilibrio cuando tengan el mismo valor para el potencial químico, la temperatura y la presión.

Consideremos dos fases (A y B), constituidos por el mismo tipo de moléculas, que intercambian materia entre sí. Por simplicidad, suponemos que mantendremos su temperatura y presión en valores constantes.

Sabemos que el proceso de intercambio de materia entre A y B está caracterizado por un principio de evolución: en los procesos a temperatura y presión constantes el potencial de Gibbs del sistema total disminuye:

$$dG = dG_A + dG_B < 0$$

El número total de moléculas del sistema total es constante, esto es

$$n_A + n_B = n = cte, \quad dn_A = -dn_B$$

donde la última ecuación nos dice que las moléculas que A gana (pierde) son las moléculas que B pierde (gana). En consecuencia, en el proceso de intercambio de materia debe cumplirse que:

$$dG = dG_A + dG_B = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B = (\mu_A - \mu_B) dn_A < 0$$

Si $\mu_A > \mu_B$, esta ecuación nos indica que $dn_A < 0$, el sistema A pierde moléculas y el sistema B gana moléculas, $dn_B > 0$. Por lo tanto, podemos afirmar que, en este caso, que la materia se transfiere de la fase de mayor potencial químico (A) a la fase de menor potencial químico (B). Si hubiéramos supuesto que $\mu_A < \mu_B$, se tendría que $dn_A > 0$, entonces la fase de mayor potencial químico (B) cede materia a la fase de menor potencial químico (A).

En definitiva, podemos afirmar que las transiciones de fase tienen lugar de las fases de mayor potencial químico a las fases de menor potencial químico:

- $\mu_A > \mu_B$ transición de fase de A en B
- $\mu_A = \mu_B$ equilibrio de fase entre A y B
- $\mu_A < \mu_B$ transición de fase de B en A

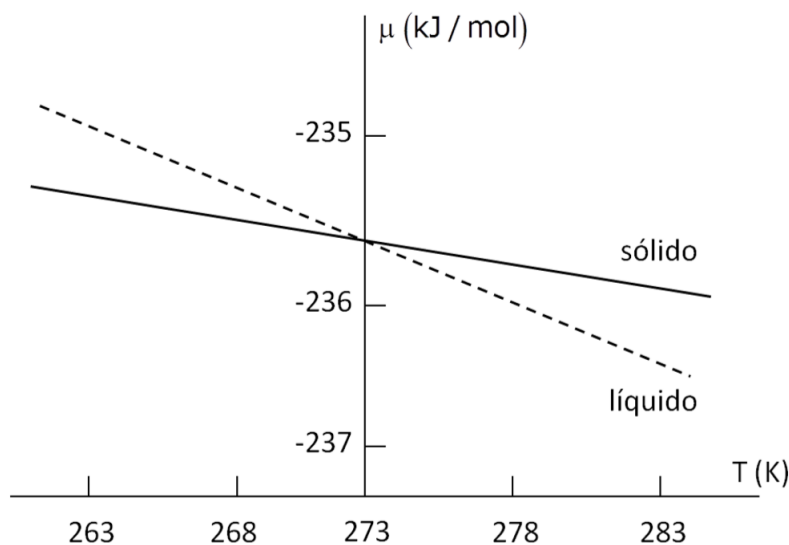


Figura 10.1: Potencial químico del agua en función de la temperatura, a la presión de 1 bar

En la Figura 10.1 se muestra el potencial químico del agua sólida y del agua líquida en función de la temperatura, a la presión de 1 bar (aproximadamente, la presión atmosférica). Observamos que las dos rectas se cruzan a la temperatura de 273 K. A esta temperatura el potencial químico del hielo es igual al potencial químico del agua líquida. En este punto, ambas fases coexisten, esto es, decimos que están en equilibrio.

En la Figura 1 también se ponen de manifiesto otro hecho que nos resulta familiar. Imaginad que la temperatura es 263 K (-10°C). A esta temperatura sabemos que el agua es sólida. Esto puede ser explicado en términos del potencial químico. Si nos fijamos en la figura, a esa temperatura el potencial químico del agua sólida es menor que el potencial químico del agua líquida. Por ello, la fase más estable es el hielo. Manteniendo constante la presión, ¿Qué podemos hacer para que el hielo se funda? La respuesta es obvia, aumentar la temperatura. A presión constante, un cambio de temperatura provoca una transición de fase, y a una temperatura dada, un cambio de presión provoca una transición de fase.

Consideremos un sistema formado por dos fases (A y B) constituidas por dos componentes (1 y 2). Los componentes 1 y 2 son intercambiados por las fases A y B. Por simplicidad, supongamos que las dos fases se encuentran a la misma temperatura T y presión p. La pregunta que nos formulamos es la misma que hicimos anteriormente: ¿Cuál es la condición de equilibrio entre fases? ¿Cuál es la condición de equilibrio material en el sistema?

Cada fase constituye un sistema abierto que experimenta cambios en su composición y en su masa. El conjunto de las dos fases es un sistema cerrado. Como el proceso de intercambio de materia entre las fases ocurre a temperatura y presión constantes, utilizamos la función de Gibbs como potencial termodinámico. La función de Gibbs es una variable extensiva, la energía de Gibbs G del sistema total es la suma de las energías de Gibbs de cada fase:

$$G = G_A + G_B$$

La energía de Gibbs de cada fase no es más que la suma de los potenciales químicos de cada componente multiplicado por su número de moles

$$G_A = n_{1,A}\mu_{1,A} + n_{2,A}\mu_{2,A}$$

$$G_B = n_{1,B}\mu_{1,B} + n_{2,B}\mu_{2,B}$$

En el intercambio de materia entre A y B el número total de moléculas de cada tipo en el sistema total es constante, esto es

$$n_{1,A} + n_{1,B} = n_1 = \text{cte}$$

$$n_{2,A} + n_{2,B} = n_2 = \text{cte}$$

Cumpléndose

$$\delta n_{1,A} = -\delta n_{1,B} \quad (76)$$

$$\delta n_{2,A} = -\delta n_{2,B} \quad (77)$$

Si fuera preciso, las ecuaciones de conservación también pueden ser escritas en función de las fracciones molares:

$$n_{1,A} + n_{2,A} = n_A \rightarrow x_{1,A} + x_{2,A} = 1$$

$$n_{1,B} + n_{2,B} = n_B \rightarrow x_{1,B} + x_{2,B} = 1$$

Los intercambios de materia entre A y B provocan el cambio en la energía de Gibbs de cada fase:

$$\delta G_A = -S_A \delta T + V_A \delta p + \mu_{1,A} \delta n_{1,A} + \mu_{2,A} \delta n_{2,A}$$

$$\delta G_B = -S_B \delta T + V_B \delta p + \mu_{1,B} \delta n_{1,B} + \mu_{2,B} \delta n_{2,B}$$

donde hemos tenido en cuenta el carácter extensivo de G, así como de S y V. Dado que el intercambio de materia entre A y B tiene lugar a temperatura y presión constantes podemos escribir la siguiente relación:

$$\delta G = \delta G_A + \delta G_B = \mu_{1,A} \delta n_{1,A} + \mu_{2,A} \delta n_{2,A} + \mu_{1,B} \delta n_{1,B} + \mu_{2,B} \delta n_{2,B}$$

Si tenemos en cuenta las ecuaciones (76) y (77), obtenemos

$$\delta G = (\mu_{1,A} - \mu_{1,B}) \delta n_{1,A} + (\mu_{2,A} - \mu_{2,B}) \delta n_{2,A}$$

Si imponemos la condición de equilibrio, $\delta G = 0$, se tienen las ecuaciones de equilibrio de fases:

$$(\mu_{1,A} - \mu_{1,B}) = 0 \rightarrow \mu_{1,A} = \mu_{1,B}$$

$$(\mu_{2,A} - \mu_{2,B}) = 0 \rightarrow \mu_{2,A} = \mu_{2,B}$$

El equilibrio entre las fases requiere que el potencial químico de un componente tenga el mismo valor en todas las fases en las que dicho componente esté presente.

10.3 Regla de las fases de Gibbs

El resultado anterior puede generalizarse para un sistema formado por M fases y c componentes en cada fase:

$$\mu_{1,A} = \mu_{1,B} = \dots = \mu_{1,M}$$

$$\mu_{2,A} = \mu_{2,B} = \dots = \mu_{2,M}$$

$$\cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot$$

$$\mu_{c,A} = \mu_{c,B} = \dots = \mu_{c,M}$$

(78)

Por lo tanto, diremos que para que un sistema heterogéneo se encuentre en equilibrio es condición necesaria y suficiente que cada componente tenga idéntico potencial químico en todas las fases en las que está presente.

¿Por cuántas ecuaciones está constituido el sistema de ecuaciones representado por (78)? Cada fila representa M-1 ecuaciones y dado que hay c filas, el sistema está formado por c(M-1) ecuaciones. Para cada fase, la suma de las fracciones molares de los componentes es la unidad:

$$x_{1,A} + x_{2,A} + \dots + x_{c,A} = 1$$

$$x_{1,B} + x_{2,B} + \dots + x_{c,B} = 1$$

$$\cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot$$

$$x_{1,M} + x_{2,M} + \dots + x_{c,M} = 1$$

(79)

El sistema de ecuaciones (79) está formado por M ecuaciones con cM incógnitas ($x_{i,k}$). El número total de ecuaciones del que disponemos es la suma de (78) y (79), esto es, $c(M-1) + M$.

El estado termodinámico del sistema puede expresarse en términos de las siguientes variables intensivas: presión, temperatura y fracciones molares. Por ello, el número total de variables necesarias para especificar el estado del sistema es $cM + 2$.

Se denomina **grados de libertad termodinámicos (l)** del sistema a la diferencia entre el número de variables del sistema y el número de ecuaciones del que se dispone:

$$l = cM + 2 - [c(M-1) + M]$$

Simplificando esta expresión, se obtiene la denominada **regla de las fases de Gibbs**:

$$l = c - M + 2$$

10.4 Clasificación de las transiciones de fase

10.4.1 Clasificación actual de las transiciones de fase

La clasificación actual de las transiciones de fase distingue dos categorías:

1. Transiciones de primer orden

El sistema cede o absorbe energía durante la transición, es decir, hay un intercambio de energía entre el sistema (que está experimentando el cambio de fase) y su entorno. En lenguaje termodinámico diríamos que la transición lleva asociada una entalpía de cambio de fase. ¿Por qué se requiere una energía para que tenga lugar la transición? Básicamente, la transición de fase supone la ruptura o formación de enlaces atómicos y moleculares, y la reorganización espacial a nivel microscópico del sistema (ordenación o desordenación de sus átomos y moléculas). En estos dos procesos hay una energía implicada.

Aparece un régimen de fases mezcladas, es decir, existe coexistencia de fases. Esta circunstancia está en relación con el hecho de que la energía de cambio de fase no puede transferirse instantáneamente entre el sistema y el medio. Hay regiones del sistema que están en una fase y otras regiones que están en la otra fase, dependiendo de si han recibido o cedido la energía necesaria para que se lleve a cabo la transición de fase.

Por ejemplo la fusión, vaporización y sublimación.

2. Transiciones continuas

El sistema no cede ni absorbe energía durante la transición, es decir, no hay un intercambio de energía entre el sistema (que está experimentando el cambio de fase) y su entorno. En lenguaje termodinámico diríamos que la transición no lleva asociada una entalpía de cambio de fase.

No aparece un régimen de fases mezcladas, es decir, no existe coexistencia de fases. Al no requerirse energía, la transición ocurre simultáneamente en todo el sistema.

Por ejemplo, la transición de conductor eléctrico a superconductor eléctrico es una transición continua.

10.4.2 Clasificación de Ehrenfest de las transiciones de fase

En cualquier transición de fase el potencial químico, la presión y la temperatura (o las variables correspondientes en sistemas no hidrostáticos) son funciones continuas. Es decir, los mismos para todas las fases presentes. Consideremos un sistema formado por un solo componente y dos fases (A y B). En este caso:

$$\mu^A = \mu^B$$

$$p^A = p^B$$

$$T^A = T^B$$

1. Transiciones de primer orden

Son aquellas transiciones en las que las derivadas de primer orden del potencial químico presentan discontinuidades en la transición. En un sistema hidrostático, las derivadas de primer orden del potencial químico son la entropía molar y el volumen molar:

$$-s = \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_p$$

$$v = \left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T$$

Para un sistema formado por un solo componente y dos fases (A y B) se tendría:

$$s^A \neq s^B$$

$$v^A \neq v^B$$

1. Transiciones de segundo orden

Son aquellas transiciones en las que las derivadas de segundo orden del potencial químico presentan discontinuidades en la transición, siendo continuas las derivadas de primer orden del potencial químico. En un sistema hidrostático, las derivadas de segundo orden del potencial químico son la capacidad calorífica molar a presión constante, el coeficiente de dilatación cúbica y el coeficiente de compresibilidad isoterma:

$$c_p = -T \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2} \right)_p$$

$$\kappa_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial p^2} \right)_T$$

$$\alpha = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial p \partial T} \right)$$

Para un sistema formado por un solo componente y dos fases (A y B) se tendría:

$$c_p^A \neq c_p^B$$

$$\kappa_T^A \neq \kappa_T^B$$

$$\alpha^A \neq \alpha^B$$

En general, las transiciones de orden n son aquéllas en las que las discontinuidades aparecen en las derivadas parciales de orden n del potencial químico, siendo continuas todas las derivadas de orden inferior a n.

10.5 Ecuación de Clapeyron-Clausius para las transiciones de fase de primer orden

Consideremos un sistema formado por un solo componente y dos fases (A y B). El sistema sólo tiene un grado de libertad termodinámico (regla de las fases). En consecuencia, basta fijar la temperatura (o la presión) para que el estado de equilibrio entre A y B quede fijado, cumpliéndose que $\mu^A(T, p) = \mu^B(T, p)$. De esta ecuación puede deducirse una ecuación del tipo $p = p(T)$ que representaría el lugar geométrico de los estados de equilibrio entre A y B, es decir, la denominada curva de equilibrio de fases en un diagrama p-T.

10.5.1 Deducción de la ecuación de Clapeyron-Clausius

Para deducir la ecuación

$$p = p(T)$$

de la curva de equilibrio, consideremos dos estados (1 y 2), en la curva de equilibrio de fases, que están infinitamente próximos. Las condiciones de equilibrio de fases en ambos estados son:

Estado 1

$$\mu^A(T, p) = \mu^B(T, p) \quad (80)$$

Estado 2

$$\mu^A(T + dT, p + dp) = \mu^B(T + dT, p + dp) \quad (81)$$

Desarrollando en serie la ecuación (81) hasta el primer orden:

$$\mu^A(T, p) + \left(\frac{\partial \mu^A}{\partial T} \right) dT + \left(\frac{\partial \mu^A}{\partial p} \right) dp + \dots = \mu^B(T, p) + \left(\frac{\partial \mu^B}{\partial T} \right) dT + \left(\frac{\partial \mu^B}{\partial p} \right) dp + \dots$$

Haciendo uso de la ecuación de Gibbs-Duhem, la ecuación anterior puede escribirse como sigue:

$$\mu^A(T, p) - s^A dT + v^A dp + \dots = \mu^B(T, p) - s^B dT + v^B dp + \dots \quad (82)$$

Combinando las ecuaciones (80) y (82) se obtiene una ecuación que nos proporciona la pendiente de la curva de equilibrio de fases en un diagrama p-T:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s^B - s^A}{v^B - v^A} = \frac{\Delta s}{\Delta v} \quad (83)$$

donde Δs es la entropía molar de cambio de fase de A a B, y Δv es el volumen molar de cambio de fase de A a B. En los experimentos no se mide el cambio de entropía, sino que se mide el cambio de entalpía (empleando medidas calorimétricas), por lo que resulta conveniente escribir la ecuación (83) como:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta h}{T \Delta v} \quad (84)$$

donde hemos hecho uso de la igualdad:

$$T(s^B - s^A) = \Delta h$$

donde Δh es la entalpía molar de cambio de fase de A a B. Esta última expresión se cumple porque una transición de fase tiene lugar en condiciones de presión y temperatura constante. La ecuación (84) es de enorme importancia en termodinámica y recibe el nombre de **ecuación de Clapeyron-Clausius**.

La ecuación (84) nos indica que estas transiciones vienen caracterizadas por un cambio de volumen, lo que implica una transferencia de energía en modo de trabajo entre el sistema y el medio exterior, y una transferencia de energía en modo de calor.

10.5.2 Integración de la ecuación de Clapeyron-Clausius

Para integrar la ecuación de Clapeyron-Clausius es preciso conocer Δh y Δv en función de p y T. En la curva de fusión las fases implicadas son un sólido (A) y un líquido (B). En este caso, se suele admitir que Δh y Δv son constantes, de manera que la integración de la ecuación (84) sería como sigue:

$$\int_{p_0}^p dp = \frac{\Delta h}{\Delta v} \int_{T_0}^T \frac{dT}{T}$$

obteniéndose

$$p - p_0 = \frac{\Delta h}{\Delta v} \ln \left(\frac{T}{T_0} \right)$$

En las curvas de sublimación y de vaporización la fase A es una fase condensada (sólido o líquido) y la fase B es una fase no condensada (vapor). En estos casos, el volumen molar de la fase B es mucho mayor que el de la fase A, de modo que este último puede ser despreciado frente al primero. Por ejemplo, a temperatura y presión estándar, el volumen molar de un gas es aproximadamente 22.4 litros, mientras que el volumen molar de un sólido es del orden de 0.01 litros. La otra aproximación que se hace es admitir que el vapor tiene un comportamiento de gas ideal. En consecuencia, podemos escribir:

$$\Delta v = v^B - v^A \approx v^B = \frac{V}{n} = \frac{RT}{p}$$

sustituyendo en (84)

$$\int_{p_0}^p \frac{dp}{p} = \int_{T_0}^T \frac{\Delta h}{R} \frac{dT}{T^2}$$

integrando, suponiendo que Δh es constante, queda

$$\ln \left(\frac{p}{p_0} \right) = -\frac{\Delta h}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (85)$$

Esta ecuación nos dice cómo cambia la presión de vapor de un sólido o de un líquido con la temperatura.

La ecuación (85) es de enorme utilidad práctica. Por ejemplo, si se disponen de varios pares de puntos (p,T) en las curvas de equilibrio (que pueden ser determinados experimentalmente), se puede estimar el valor de la entalpía de transición Δh .

10.5.3 Diagrama de fases

La gráfica en la que se representan las presiones de los estados de equilibrio termodinámico de un sistema heterogéneo en función de la temperatura y del volumen se denomina **superficie pVT**.

La superficie pVT de un sistema puede tener una representación gráfica muy complicada, dependiendo del número de fases y componentes que posea el sistema estudiado. En la Figura 10.2 se representa, como ejemplo, una superficie pVT, lugar geométrico de los estados de equilibrio termodinámico del sistema, para una sustancia pura que tiene una fase sólida, una fase líquida y una fase vapor.

En esta figura existen tres tipos de regiones en la superficie pVT: tres regiones que corresponden a una única fase, tres regiones que corresponden a la coexistencia de dos fases y una región que corresponde a la coexistencia de las tres fases y cuyos estados dan lugar a una línea recta que recibe el nombre de línea triple.

La proyección de la superficie pVT en un diagrama p-T se denomina **diagrama de fases**.

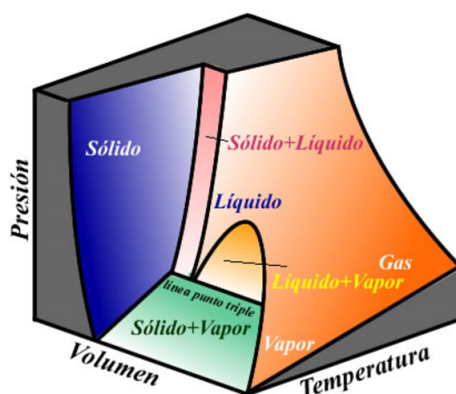


Figura 10.2: Superficie pVT de una sustancia pura

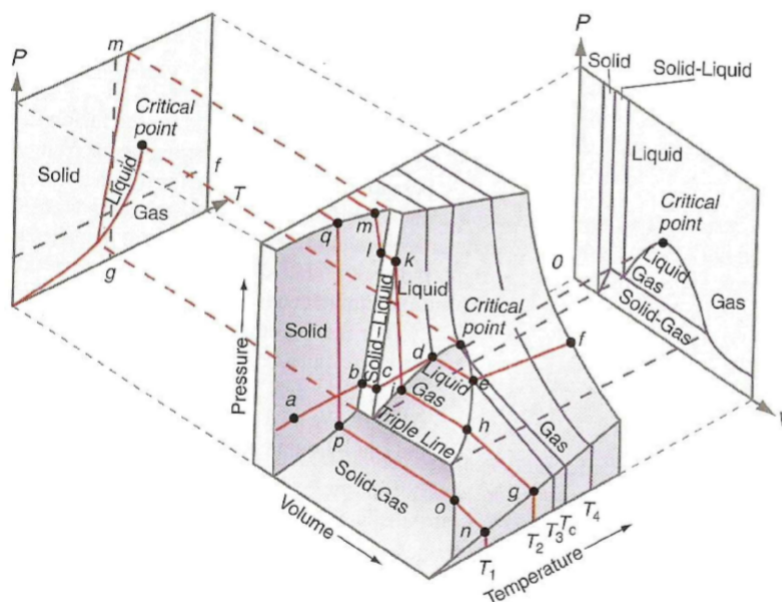


Figura 10.3: Superficie pVT y proyecciones en diagramas p-T y p-V

La proyección de una región de una única fase da lugar en el diagrama de fases a una zona bidimensional, indicando que la temperatura T y la presión p son independientes en estos estados (tenemos dos grados de libertad según la regla de las fases de Gibbs).

La proyección de una región de coexistencia de dos fases da lugar en el diagrama de fases a una curva, p(T), que recibe el nombre de **curva de coexistencia o de equilibrio de fases**, y que indica que para dichos estados, p y T no son independientes (sólo tenemos un grado de libertad).

La proyección de la línea triple da lugar en el diagrama de fases a un punto denominado **punto triple**, en el que se cortan las tres curvas de coexistencia (no tenemos ningún grado de libertad).

En la Figura 10.4, las líneas OA (curva de sublimación), AC (curva de vaporización) y AD (curva de fusión) se denominan curvas de equilibrio de fases porque representan estados de equilibrio de las dos fases presentes en cada caso. En las curvas de equilibrio de fases el sistema sólo tiene un grado de libertad.

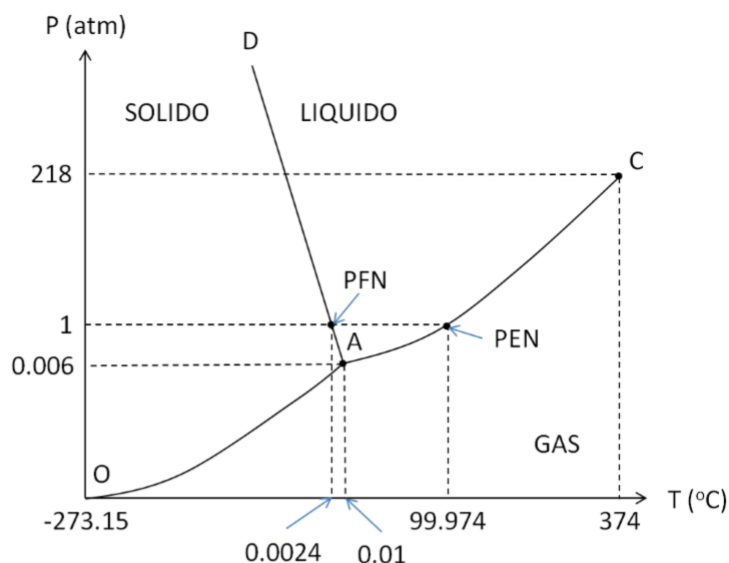


Figura 10.4: Representación simplificada del diagrama de fases del agua pura

Fijémonos en la curva de vaporización. A una temperatura dada T , la presión de equilibrio entre el líquido y el vapor se denomina **presión de vapor del líquido**. Se define el **punto o temperatura de ebullición de un líquido** como la temperatura a la cual su presión de vapor es igual a p . El punto o temperatura de ebullición normal (PEN) es la temperatura a la cual la presión de vapor del líquido es igual a 1 atm.

La curva de vaporización proporciona la temperatura de ebullición de la sustancia en función de la presión, $T = T(p)$. También, podemos decir que la curva de vaporización proporciona la presión de vapor de la sustancia (líquida) en función de la temperatura, $p = p(T)$.

El punto A es el punto triple. El punto triple del agua se utiliza como temperatura de referencia en la escala termodinámica de temperaturas.

Fijémonos en la curva de fusión. Se define el **punto o temperatura de fusión de un sólido** como la temperatura a la que el sólido y el líquido se encuentran en equilibrio a la presión p . El punto o temperatura de fusión normal (PFN) de un sólido es el punto de fusión para $p = 1$ atm. La curva de fusión proporciona la temperatura de fusión de la sustancia en función de la presión $T = T(p)$.

Fijémonos en la curva de sublimación. A una temperatura dada T , la presión de equilibrio entre un sólido y un vapor se denomina **presión de vapor del sólido**. Se define el **punto o temperatura de sublimación de un sólido** como la temperatura a la cual su presión de vapor es igual a p . El punto o temperatura de sublimación normal (PSN) es la temperatura a la cual la presión de vapor del líquido es igual a 1 atm. Para el agua, dado que la presión del punto triple es menor que la presión atmosférica normal, el agua no tiene un punto normal de sublimación. Si se calentara el hielo a una presión inferior a 0.006 atm, sublimaría a vapor en lugar de fundirse a líquido.

La curva de sublimación proporciona la temperatura de sublimación de la sustancia en función de la presión, $T = T(p)$. También, podemos decir que la curva de sublimación proporciona la presión de vapor de la sustancia (sólida) en función de la temperatura, $p = p(T)$.

El punto C es el **punto crítico**. La temperatura y la presión de este punto se denominan **temperatura crítica (TC)** y **presión crítica (pC)**, y nos dan la temperatura y la presión máximas para las que pueden coexistir las fases líquido y vapor en equilibrio. Cuando la temperatura es superior a su valor crítico es usual utilizar la denominación de gas para el vapor.

La línea AC (curva de vaporización) termina en el punto crítico. Por encima de C no hay distinción entre el líquido y el vapor. Cabría preguntarse si la línea AD (curva de fusión) termina en un punto crítico a presión elevada. No se ha encontrado ningún punto crítico sólido-líquido, y se cree que tal punto no existe.

La pendiente de cualquier curva de equilibrio puede ser positiva o negativa dependiendo del signo de la entalpía de cambio de fase (Δh) y del signo del cambio del volumen en la transición de fase (Δv).

La entalpía molar de cambio de fase es positiva ($\Delta h > 0$) para las siguientes transiciones de fase: fusión, vaporización y sublimación. Esto significa que el sistema absorbe energía de su medio exterior para que se produzca la transición de fase. Por ejemplo, para fundir el hielo o vaporizar el agua líquida se necesita energía. Por el contrario, para las transiciones inversas (solidificación, condensación y sublimación inversa), $\Delta h < 0$. Esto significa que el sistema cede energía a su medio exterior al producirse la transición de fase.

En la transición de sólido a líquido (fusión) se cumple que $\Delta h > 0$, de manera que la pendiente de la curva de fusión depende del signo de Δv . En la mayor parte de las sustancias se tiene que $\Delta v = v_{\text{liquido}} - v_{\text{sólido}} > 0$ (la densidad del sólido es mayor que la del líquido), por lo que tendremos que $dp/dT > 0$, esto es, la pendiente de la curva de fusión es positiva.

Resulta también interesante la proyección de la superficie pVT en un diagrama p-V. En la Figura 10.5 se muestra una representación simplificada de una sustancia pura con una fase líquida y una fase vapor. En la figura se han representado varias líneas rojas que corresponden a distintas isothermas del sistema, así como una zona azul que corresponde a la coexistencia de las fases líquida y vapor.

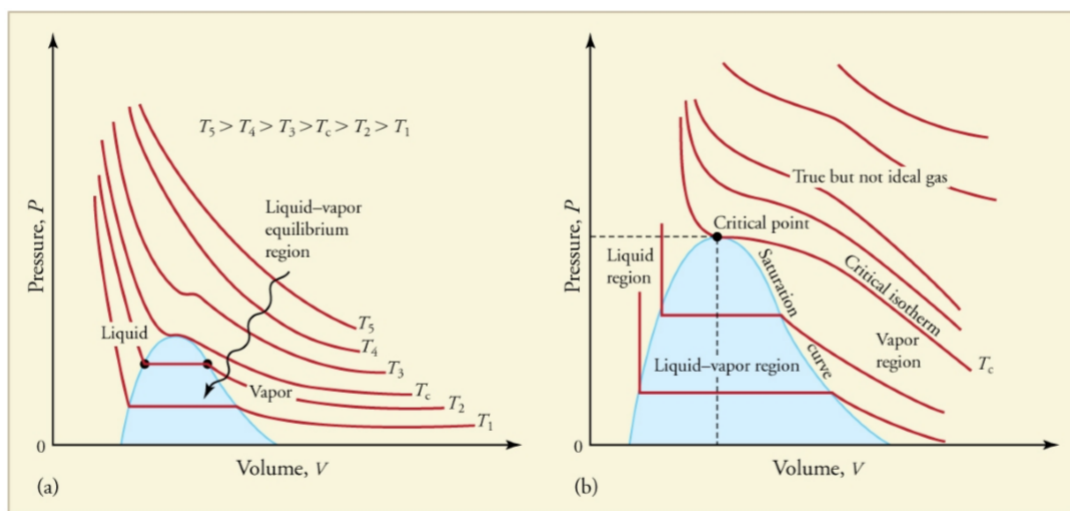


Figura 10.5: Diagrama pV de los estados de equilibrio de una sustancia pura

La isoterma asociada a la temperatura crítica se denomina **isoterma crítica**. Esta isoterma presenta una tangente horizontal en el punto crítico, siendo éste un punto de inflexión (donde la concavidad de la isoterma cambia de signo). Por lo tanto, en el punto crítico está caracterizado matemáticamente por las condiciones:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T=T_c} = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_{T=T_c} = 0$$

Se observa que por debajo de la temperatura crítica las isothermas tienen un tramo horizontal (la isoterma es también isobara) que corresponde a la coexistencia de fases (región azul). Por encima de la temperatura crítica las isothermas no tienen tramo horizontal, tendiendo a la forma hiperbólica característica de los gases ideales a medida que aumenta la temperatura.

Imaginemos una situación en la que la sustancia se encuentra a una temperatura inferior a la temperatura crítica (por ejemplo, la isoterma a la temperatura T_1) y está en fase vapor. Si se comprime la sustancia, a medida que crece la presión el volumen disminuye hasta alcanzar la región de coexistencia de fases. En este punto se dice que el vapor está saturado. Aquí comienza la transición de fase, ya que si intentamos seguir comprimiendo, parte del gas se condensa, permaneciendo la presión constante (presión de vapor del líquido). A medida que el volumen del vapor disminuye, la fase líquida va aumentando y al llegar al otro extremo de la región de coexistencia, la totalidad de la sustancia está en fase líquida. Se dice que el líquido está saturado. Aquí ha finalizado la transición de fase. Más allá de este punto, la pendiente de la isoterma es muy pronunciada, lo que implica que un gran cambio de presión sólo produce un cambio pequeño de volumen. Esto es así porque estamos comprimiendo un líquido.

El sistema ha experimentado una transición de fase. En la zona de coexistencia, dado que las fases están en equilibrio, la presión y la temperatura permanecen constantes durante una transición de fase.

Si repetimos la experiencia a una temperatura superior, pero inferior a la temperatura crítica (por ejemplo, la isoterma a la temperatura T_2) se necesita una presión mayor y un volumen menor antes de que se produzca la aparición de la fase líquida, y cuando la sustancia se ha transformado totalmente en un líquido, el volumen es mayor que el correspondiente a una temperatura más baja. Es decir, el tramo rectilíneo horizontal se hace más corto a medida que la temperatura de la isoterma es mayor.

Cuando $T = T_c$ (siendo T_c la temperatura crítica) los volúmenes específicos del vapor y del líquido son iguales. Se observó además que para temperaturas superiores a la temperatura crítica no se puede obtener, por compresión isoterma, la separación de la sustancia en las fases líquida y vapor. Es decir, que si $T > T_c$ (por ejemplo, la isoterma a la temperatura T_4), no es posible transformar un vapor en un líquido empleando una compresión isoterma. Por esta razón, cuando la temperatura es superior a su valor crítico es usual utilizar la denominación de gas para el vapor.

Nótese que es posible condensar un vapor sin atravesar la región de coexistencia siguiendo un proceso no isotermo, durante el cual las propiedades del vapor variarían continuamente hasta tener las correspondientes al líquido, sin que en ningún momento se aprecie el cambio de fase, es decir, sin que haya coexistencia de fases.

En las proximidades de un punto crítico se pueden observar diversos fenómenos muy llamativos. Empleando argumentos termodinámicos sencillos se puede probar que en el punto crítico, el valor de la compresibilidad isoterma, la capacidad calorífica a presión constante y el coeficiente de dilatación térmica tienden a infinito. Al hacerse κ_T infinita, el campo gravitatorio produce gradientes de densidad en el interior del sistema. Al hacerse c_p infinita, el equilibrio térmico es muy difícil de alcanzar, siendo necesario mantener el sistema durante un largo periodo de tiempo a temperatura constante (con oscilaciones inferiores a la milésima de grado) y agitar continuamente. Al hacerse α infinita, pequeños cambios de temperatura de un elemento local de masa en el interior del sistema producen grandes cambios de volumen y, por tanto, grandes y rápidas fluctuaciones locales de densidad que originan una gran dispersión de la luz, de manera que la sustancia se hace casi opaca. La sustancia presenta un aspecto lechoso y el fenómeno se denomina opalescencia crítica.

10.5.4 Vaporización y ebullición

Vaporización es el término que se emplea para designar la transición de fase de líquido a vapor. La vaporización puede ocurrir de dos maneras: por evaporación y por ebullición. La evaporación de un líquido se produce a cualquier temperatura y es un fenómeno localizado porque tiene lugar en la superficie libre del líquido. A nivel microscópico, las moléculas del líquido están en continua agitación térmica con una cierta velocidad media. Ocasionalmente, algunas de estas moléculas adquiere una velocidad suficiente para escapar de la superficie del líquido e incorporarse al vapor. En otras palabras, la evaporación sucede porque algunas moléculas del líquido tienen la energía suficiente para vencer las fuerzas intermoleculares atractivas existentes en el líquido, escapándose a la fase vapor.

La **ebullición** de un líquido ocurre a una temperatura determinada. Esta temperatura, que recibe el nombre de temperatura de ebullición, depende de la presión. La ebullición es un proceso que tiene lugar en todo el volumen que ocupa el líquido y está asociado a la formación de burbujas. Sin burbujas de aire no hay ebullición. Cuando se dan las condiciones adecuadas de temperatura y presión, las burbujas comienzan a subir a la superficie libre del líquido y éste comienza a hervir.

10.6 Ecuaciones de Ehrenfest para las transiciones de fase de segundo orden

Vamos a deducir dos ecuaciones que nos permiten estimar la pendiente de la curva de equilibrio de fase en las transiciones de segundo orden. Por simplicidad, consideremos un sistema formado por un solo componente y dos fases (A y B). En las transiciones de segundo orden, la entropía molar y el volumen molar son funciones continuas:

$$s^A = s^B \quad (86)$$

$$v^A = v^B \quad (87)$$

Diferenciando la ecuación (86), multiplicando los dos miembros por T y utilizando la segunda ecuación TdS, se obtiene

$$\begin{aligned} c_p^A dT - \alpha^A v^A T dp &= c_p^B dT - \alpha^B v^B T dp \\ (c_p^B - c_p^A) dT &= vT(\alpha_p^B - \alpha_p^A) dp \end{aligned} \quad (88)$$

En la ecuación (88) hemos hecho uso de la igualdad de los volúmenes molares de las dos fases. Reordenando términos obtenemos

$$\frac{dp}{dT} = \frac{c_p^B - c_p^A}{vT(\alpha^B - \alpha^A)} = \frac{1}{vT} \frac{\Delta c_p}{\Delta \alpha}$$

Esta ecuación se conoce como **primera ecuación de Ehrenfest**.

Diferenciando la ecuación (87) y utilizando ecuación de estado para una fase condensada, se obtiene

$$\begin{aligned}\alpha^A v^A dT - \kappa_T^A v^A dp &= \alpha^B v^B dT - \kappa_T^B v^B dp \\ \alpha^A dT - \kappa_T^A dp &= \alpha^B dT - \kappa_T^B dp\end{aligned}$$

Finalmente, se obtiene la siguiente ecuación

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\alpha^B - \alpha^A}{\kappa_T^B - \kappa_T^A} = \frac{\Delta \alpha}{\Delta \kappa_T}$$

Esta ecuación se conoce como **segunda ecuación de Ehrenfest**.

11 Tercer principio de la termodinámica

11.1 Enunciados del tercer principio de la termodinámica

La primera formulación del Tercer Principio es el denominado **Teorema de Nernst o Teorema del calor de Nernst**, que fue enunciado partiendo de la generalización de experimentos con reacciones químicas a temperaturas próximas al cero absoluto, y cuyo enunciado es el siguiente:

El cambio de entropía en un proceso, que ocurre entre dos estados de equilibrio, asociado a un cambio en los parámetros externos, tiende a cero cuando la temperatura absoluta tiende a cero

El enunciado actual del Teorema de Nernst del Tercer Principio que aparece en la mayor parte de los libros de texto es el siguiente:

Enunciado de Nernst 1 El cambio de entropía en un proceso isoterma de un sistema es nulo en el cero absoluto.

$$\lim_{T \rightarrow 0} (\Delta S)_T = 0$$

Este enunciado implica que para todo sistema en equilibrio la entropía tiene un valor constante en el cero absoluto, pero no necesariamente nulo. También se puede decir que este enunciado implica que, en el cero absoluto, la entropía de cualquier sustancia pura en equilibrio es independiente de los parámetros físicos de la misma.

Planck introdujo una nueva hipótesis, que consiste en afirmar que no sólo se cumple el Teorema de Nernst de que la entropía es constante en el cero absoluto, sino que la entropía se anula en el cero absoluto. La formulación original de Planck es la siguiente:

La entropía de todas las sustancias cristalinas perfectas es nula en el cero absoluto

Cuando Planck escribe cristal perfecto quiere decir que todos los átomos que constituyen la sustancia se encuentran en sus posiciones cristalográficas correctas. El cristal no tiene ningún defecto cristalográfico. No obstante, en la actualidad se admite que todos los sistemas en equilibrio, incluyendo líquidos y gases, cumplen el enunciado de Planck.

Enunciado de Planck 1 La entropía de un sistema es nula en el cero absoluto.

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$$

La dificultad para disminuir la temperatura a medida que ésta se acerca al cero absoluto hizo a Nernst formular el denominado Principio de Inaccesibilidad del cero absoluto que se enuncia como:

Principio de Inaccesibilidad del cero absoluto 1 Es imposible alcanzar el cero absoluto en un número finito de etapas.

El **Tercer Principio** no introduce ninguna función termodinámica, a diferencia del resto de los principios termodinámicos. Así, el Principio Cero permite definir la temperatura, el Primer Principio introduce la energía interna, y el Segundo Principio permite definir la entropía.

Sin embargo, el Tercer Principio presenta una enorme utilidad práctica porque permite el cálculo de entropías absolutas.

11.2 Consecuencias del Tercer Principio de la termodinámica

11.2.1 Funciones termodinámicas

Las funciones de Gibbs G y la entalpía H tienen el mismo valor en el cero absoluto.

$$\lim_{T \rightarrow 0} G = \lim_{T \rightarrow 0} H$$

Las derivadas de G y H con respecto a la temperatura a presión constante son iguales entre sí e iguales a cero en el cero absoluto.

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = 0$$

Para las funciones de Helmholtz F y energía interna U se pueden obtener conclusiones análogas a las anteriores.

11.2.2 Capacidades caloríficas

Las capacidades caloríficas se anulan en el cero absoluto.

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_V = 0$$
$$\lim_{T \rightarrow 0} C_p = 0$$

La demostración, por ejemplo, para la capacidad calorífica a volumen constante se tiene que

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial \ln T} \right)_V$$

Entonces, utilizando el enunciado de Nernst se tiene que $\Delta S \rightarrow 0$ cuando $T \rightarrow 0$. Y si $T \rightarrow 0$ se tiene que $\Delta(\ln T) \rightarrow -\infty$. Estos resultados implican que la dependencia en T de las capacidades caloríficas.

11.2.3 Coeficientes térmicos

Los coeficientes de dilatación térmica α y piezotérmico β se anulan en el cero absoluto.

$$\lim_{T \rightarrow 0} \alpha = 0$$
$$\lim_{T \rightarrow 0} \beta = 0$$

El coeficiente de dilatación térmica es:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \quad (89)$$

donde se ha utilizado la siguiente relación de Maxwell:

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

Según el enunciado de Nernst, el cambio de entropía en un proceso isoterma tiende a cero cuando la temperatura tiende a cero, entonces la derivada parcial en la ecuación (89) es cero, es decir, α se anula en el cero absoluto.

El coeficiente piezotérmico es:

$$\beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \quad (90)$$

donde se ha utilizado la siguiente relación de Maxwell:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T$$

Según el enunciado de Nernst, el cambio de entropía en un proceso isoterma tiende a cero cuando la temperatura tiende a cero, entonces la derivada parcial en la ecuación (90) es cero, es decir, β se anula en el cero absoluto.

El coeficiente de compresibilidad isotérmica

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

no se anula en el cero absoluto porque la derivada parcial que aparece en esta ecuación no está relacionada con ninguna derivada de la entropía.

11.2.4 Transiciones de fase de primer orden

La pendiente en una transición de primer orden en un diagrama p-T está dada por la ecuación de Clausius-Clapeyron:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V}$$

Como $\Delta S \rightarrow 0$ cuando $T \rightarrow 0$, la pendiente de la curva de equilibrio de fases es nula en el cero absoluto.

11.2.5 Cálculo de entropías absolutas

El hecho de que la entropía se anule en el cero absoluto permite calcular la entropía de una sustancia a una temperatura T sin más que tener información sobre su capacidad calorífica $C_p(T)$ y sus entalpías de transición de fase ΔH . Por ejemplo, la entropía de un gas a la temperatura T y a la presión p (mayor que la presión del punto triple de la sustancia) podría calcularse numéricamente mediante la siguiente expresión:

$$S(T, p) = \int_0^{T_f} \frac{C_{ps}}{T} dT + \frac{\Delta H_f}{T_f} + \int_{T_f}^{T_v} \frac{C_{pl}}{T} dT + \frac{\Delta H_v}{T_v} + \int_{T_v}^T \frac{C_{pg}}{T} dT$$

donde aparecen las capacidades caloríficas de la sustancia en fase sólida (s), líquida (l) y gaseosa (g), y las entalpías de fusión (f) y vaporización (v) a las correspondientes temperaturas de transición. En caso de que la presión del gas fuera inferior a la presión del punto triple de la sustancia, el cálculo de la entropía se haría con esta ecuación:

$$S(T, p) = \int_0^{T_s} \frac{C_{ps}}{T} dT + \frac{\Delta H_s}{T_s} + \int_{T_s}^T \frac{C_{pg}}{T} dT$$

donde aparecen las capacidades caloríficas de la sustancia en fase sólida C_{ps} y gaseosa C_{pg} , la entalpía de sublimación ΔH_s y la temperatura de sublimación T_s .

11.3 Enfriamiento en una expansión adiabática

En palabras sencillas, para que un sistema se enfríe es preciso que pierda energía. Una manera de hacerlo es mediante la realización de trabajo.

Imaginemos un proceso en el que un gas se expande contra una presión exterior no nula. Esta situación es la más habitual en la mayor parte de las situaciones reales. ¿Cuál será la variación de temperatura de un gas en un proceso de este tipo?

A priori la información que poseemos es que el gas se encuentra en un estado inicial de equilibrio cuya presión es p_1 , se expande hasta alcanzar un estado final de equilibrio con presión p_2 . El gas al expandirse perderá energía y, como consecuencia de ello, disminuirá su temperatura. Si, durante la expansión, la temperatura del gas fuera inferior a la de su entorno, se produciría un flujo de calor del entorno hacia el gas, haciendo que éste ganara energía pudiendo ver aumentada su temperatura. Por ello, parece razonable, aislar térmicamente el gas. Supongamos entonces que el proceso de expansión ocurre en un recinto donde el gas se encuentra aislado térmicamente de su entorno: el proceso es adiabático.

En principio, el proceso de expansión puede ser reversible o irreversible, dependiendo de la velocidad a la que se lleva a cabo. De ordinario, los estados intermedios del gas en el proceso de expansión no serán estados de equilibrio, por ello el proceso será irreversible. Sin embargo, dado que los estados inicial y final sí son de equilibrio, podemos utilizar el formalismo termodinámico para analizar el proceso y determinar la temperatura final del gas.

El gas se encuentra en un estado inicial 1 definido por (S_1, p_1) y acaba en un estado final 2 caracterizado por (S_2, p_2) . El cambio de temperatura del gas será $\Delta T = T_2 - T_1$. Imaginemos una expansión adiabática reversible entre los estados 1 y 2 para calcular ΔT . El valor que obtengamos en este proceso imaginario será el mismo que el valor que se obtendría en la expansión irreversible, cuyo valor no podemos calcular directamente.

Podemos escribir

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

cuyo diferencial total es:

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S dp + \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_p dS = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S dp \quad (91)$$

donde el segundo miembro de la derecha se anula porque el proceso tiene lugar a entropía constante (adiabático reversible). Si integramos (86) se obtiene

$$\Delta T = \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S dp \quad (92)$$

Para integrar (87) trataremos de escribirla en función de magnitudes medibles. Empezamos con la ecuación

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_T = -1$$

O también

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = -\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$$

Esta ecuación puede reescribirse como sigue

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \frac{T}{C_p} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (93)$$

Donde hemos utilizado la definición de C_p y una de las relaciones de Maxwell:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p &= \frac{C_p}{T} \\ \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T &= -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \end{aligned}$$

Sustituyendo (88) en (87) obtenemos la siguiente ecuación:

$$\Delta T = \int_{p_1}^{p_2} \frac{T}{C_p} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp$$

Esta ecuación permite estimar el cambio de presión de un gas en una expansión o compresión contra una presión externa constante si conocemos su ecuación empírica de estado.

11.4 Enfriamiento en una expansión libre y adiabática. Coeficiente de Joule

El proceso de expansión libre de un gas fue tratado con anterioridad. Se mostró que cuando un gas se expande contra el vacío no realiza trabajo. Si el proceso de expansión ocurre en un recinto donde el gas se encuentra aislado térmicamente de su entorno, el proceso es adiabático. En consecuencia, la aplicación del Primer Principio de la Termodinámica nos indica que la energía interna del gas permanece constante en un proceso de expansión libre. Estrictamente hablando, una expansión libre es un proceso irreversible ya que los estados intermedios del gas no son de equilibrio, sólo los estados inicial y final son estados de equilibrio. Por ello, deberíamos decir que la energía interna inicial es igual a la energía interna final. Durante el proceso la energía interna del gas no está definida porque el proceso es irreversible.

¿La temperatura de un gas cambia en un proceso de expansión libre adiabática (expansión de Joule)?

En el caso del gas ideal, su energía interna es función exclusiva de su temperatura. Por lo tanto, si la energía interna no cambia, la temperatura del gas ideal no cambia en una expansión libre.

En el caso de gases reales, la situación es diferente ya que su energía interna depende no sólo de la temperatura, sino también del volumen

Todos los gases se enfrían en una expansión libre. La explicación a este comportamiento puede hacerse empleando argumentos de la teoría cinética de los gases. Si un gas se expande, la energía potencial de interacción intermolecular aumenta porque la distancia entre las moléculas del gas aumenta (si las fuerzas intermoleculares son atractivas). Como la energía interna del gas permanece constante, la energía cinética debe disminuir. Si la energía cinética del gas disminuye, también tiene que hacerlo la temperatura del gas.

La medida del grado de enfriamiento de un gas en una expansión libre se hace en términos del llamado coeficiente de Joule μ_J , cuya definición es:

$$\mu_J = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U$$

Una expansión de Joule es un proceso irreversible ya que los estados intermedios no son de equilibrio. Sin embargo, los estados inicial y final son estados de equilibrio. Por esta razón podemos aplicar los métodos de la termodinámica para estimar el cambio de temperatura en el proceso.

Consideremos una expansión de Joule entre un estado inicial 1 definido por (U_1, V_1) y un estado final 2 caracterizado por (U_2, V_2) . El cambio de temperatura del gas en el proceso es $\Delta T = T_2 - T_1$. Para obtener una expresión para dicho cambio de temperatura, imaginamos un proceso entre los estados inicial y final que tenga lugar a energía interna constante. En este caso podemos escribir:

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

cuyo diferencial total es:

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U dV + \left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_V dU = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U dV \quad (94)$$

donde el segundo miembro de la derecha se anula porque el proceso tiene lugar a energía interna constante. Si integramos (89) se obtiene

$$\Delta T = \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_U dV = \int_{V_1}^{V_2} \mu_J dV \quad (95)$$

Para integrar (90) trataremos de escribir el coeficiente de Joule en función de p , V y T . Sabemos que

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

O también

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_U = - \left(\frac{\partial T}{\partial U} \right)_V \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T$$

Esta ecuación puede escribirse como:

$$\mu_J = - \frac{1}{C_V} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \quad (96)$$

ya que

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

Pero la diferencial en la ecuación (91) está dada por la primera ecuación de la energía:

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

Finalmente, se obtiene

$$\mu_J = \frac{1}{C_V} \left[P - T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \right] \quad (97)$$

Veamos un ejemplo. La ecuación de estado del gas ideal es:

$$p = \frac{RT}{v}$$

entonces

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

Sustituyendo este resultado en (92) se obtiene $\mu_J = 0$. Y posteriormente en (90) se obtiene que la temperatura no cambia. Este es el resultado esperado.

11.5 Tercer Principio y sistemas ideales

En temas anteriores se encontró que la entropía de un gas ideal ($n = 1 \text{ mol}$) se podía escribir como:

$$S - S_0 = C_V \ln T + R \ln V$$

So recibe el nombre de constante entrópica del gas. Si se aplica el teorema de Nernst ($S \rightarrow 0$ cuando $T \rightarrow 0$), se obtiene que si $T \rightarrow 0$ entonces $\ln T \rightarrow -\infty$. Este resultado implicaría que el enunciado de Planck no sería correcto porque no se obtendría un valor finito para S_0 . La razón de este incumplimiento aparente del Teorema de Nernst se encuentra en el hecho de que se ha supuesto que C_V es constante para el gas ideal, lo cual es incompatible con el Tercer Principio. Es decir, esta ecuación no es válida a temperaturas próximas al cero absoluto.

Si utilizamos la ecuación 84 aplicadas al gas ideal, se obtiene $\alpha = 1/T$, por lo que el coeficiente de dilatación térmica de un gas ideal no se anula en el cero absoluto. Entonces, podemos concluir que la ecuación del gas ideal no es válida cerca del cero absoluto.