

Termodinámica

Índice general

1. Introducción	5
2. Bases de la Termodinámica	11
2.1. ¿Qué es la termodinámica?	11
2.2. Equilibrio térmico y temperatura	12
2.3. Principio o ley cero de la Termodinámica	12
2.4. Temperatura empírica y temperatura termodinámica	12
2.4.1. Termómetro	13
2.4.2. Equilibrio termodinámico	15
2.5. Procesos	15
3. Ecuaciones de Estado	17
3.1. Gases reales	20
3.1.1. Gas de van der Waals	20
4. Primera ley de la termodinámica	23
4.1. Trabajo y energía interna	24
4.2. Capacidad calorífica	25
4.2.1. Sistema hidrostático	25
4.3. Ley de Dulong-Petit	27
4.4. Entalpía	27
4.5. Experimento de expansión libre de Joule	28
4.6. Capacidad calorífica en procesos politrópicos	29
5. Segunda ley de la Termodinámica	33
5.1. Procesos cíclicos y máquinas térmicas	33
5.2. Ciclo de Carnot	33
5.3. Enunciados clásicos de la segunda ley	34
5.4. Teoremas matemáticos para las ecuaciones diferenciales de Pfaffian	35
5.5. Teorema de Carathéodory	37
5.5.1. Principio de Carathéodory para la segunda ley de la termodinámica	37
5.6. Ecuación fundamental de la Termodinámica	39
6. Potenciales Termodinámicos	43
6.1. Energía Interna U	43
6.2. Entalpía H	45
6.3. Energía libre de Helmholtz A	48
6.4. Energía libre de Gibbs G	49
6.5. Gran potencial ó Potencial de Landau Ω	52
6.6. Condición general para el equilibrio térmico	54
7. Cambios de fase	57
7.1. Transiciones de fase de primer orden y la ecuación de Clapeyron	57

7.2. Fusión	59
7.3. Vaporización	60
7.4. Sublimación; Ecuación de Kirchhoff	62
8. Transferencia de calor	65
8.1. Conducción de calor; Ley de Fourier	65
8.1.1. Ley de Fourier	65
8.1.2. Resistencia térmica y analogía eléctrica	68
8.2. Convección	69
8.2.1. Ley de enfriamiento de Newton	70
8.3. Radiación	71
8.3.1. La radiación en equilibrio	72
8.3.2. Ley de Kirchhoff	72
8.3.3. Ley de Stefan-Boltzmann	73
8.3.4. Intercambio de calor radiante	74
9. La tercera ley de la Termodinámica	75
9.1. La tercera ley de la Termodinámica: la diferencia de entropía entre dos estados conectados por un proceso reversible tiende a cero cuando $T \rightarrow 0$	75

Capítulo 1

Introducción

1. **Ley de Boyle:** En 1660 Robert Boyle realiza experimentos para determinar el efecto que ejerce la presión, P , sobre el volumen, V , de una determinada cantidad de aire. De manera cuantitativa, se obtiene que cuando aumenta la presión que se ejerce sobre aire encerrado el volumen se reduce. Entonces, empíricamente se comprueba que

$$P \propto \frac{1}{V}, \quad \Rightarrow \quad PV = \text{constante.} \quad (1.1)$$

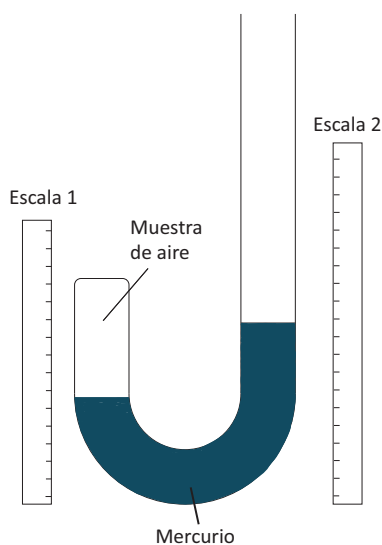


Figura 1.1: Esquema del dispositivo para el experimento de Boyle. Consta de un tubo doblado y cerrado por un extremo. Después de introducir un poco de mercurio por el extremo abierto y dejar aislada cierta cantidad de aire en la parte del extremo cerrado. Boyle midió el volumen encerrado allí para distintas cantidades de mercurio que iba introduciendo por el extremo abierto.

Las investigaciones posteriores mostraron que se requiere que la temperatura sea constante para satisfacer la ley de Boyle. Por supuesto que los errores y problemas que tuvo que resolver Boyle en sus experimentos eran, probablemente, en su mayoría asociados a la temperatura. A partir de (1.1) podemos relacionar directamente dos estados con la misma temperatura

$$P_1 V_1 = P_2 V_2. \quad (1.2)$$

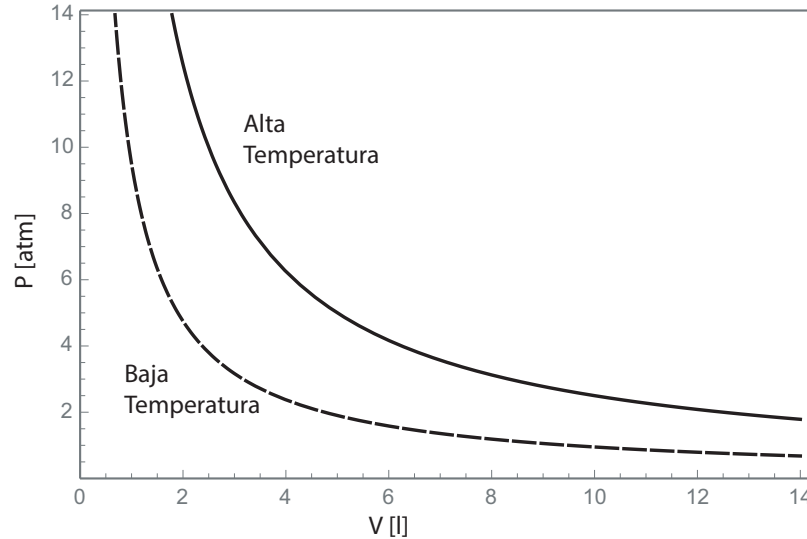


Figura 1.2: Ley de Boyle en régimen de alta y baja temperatura.

Ejemplo 1: Se tiene una muestra de 2,5 l de freón 12 a una presión de 0,5 atm. Calcular el volumen final si la presión disminuye a 0,14 atm.

Necesitamos calcular V_2 en función de los valores conocidos $P_1 = 0,5$ atm, $V_1 = 2,5$ l, y $P_2 = 0,14$ atm. A partir de la Ec. (1.2) tenemos que

$$V_2 = \frac{P_1 V_1}{P_2} = \frac{0,5 \text{ atm } 2,5 \text{ l}}{0,14 \text{ atm}} = 8,9 \text{ l}.$$

Ejemplo 2: Una masa de aire correspondiente a $0,33 \text{ m}^3$ y a 750 mm Hg de presión se bombea dentro de un neumático cuya capacidad es de 15 l. ¿Cuál será la presión final del neumático?

Primero debemos tener todas las cantidades de igual dimensión en las mismas unidades. Luego $V_1 = 0,33 \text{ m}^3 = 330 \text{ l}$. Así, usando la Ec. (1.2) tenemos que

$$P_2 = \frac{P_1 V_1}{V_2} = \frac{750 \text{ mmHg } 330 \text{ l}}{15 \text{ l}} = 1,65 \times 10^4 \text{ mmHg}.$$

2. **Ley de Gay-Lussac:** Debido a las dificultades que se relacionan con la definición y medición de la temperatura, pasó casi un siglo desde los trabajos de Boyle para establecer la relación entre la temperatura y el volumen, más precisamente cuando apareció el termómetro con escala centígrada.

Charles en 1787 y Gay-Lussac en 1808, demostraron que si la presión permanece constante, entonces el volumen varía linealmente con la temperatura, como se muestra en la figura 1.3.

Es importante notar que la extrapolación de las curvas permiten establecer el origen de la temperatura en $t \sim -273^\circ\text{C}$. En términos modernos, esto muestra la existencia de la escala absoluta de temperatura *Kelvin*: $T = t + 273,15$. En esta escala ($V = 0$ con $T = 0$) se tiene que

$$V \propto T, \Rightarrow \frac{V}{T} = \text{constante}. \quad (1.3)$$

3. **Ley completa de los gases:** Es posible utilizar las leyes de Boyle y de Gay-Lussac para encontrar la relación entre la presión, el volumen y la temperatura para un gas. Por ejemplo, si tenemos al gas en un estado inicial especificado por (P_1, V_1, T_1) , y se lleva éste al estado final

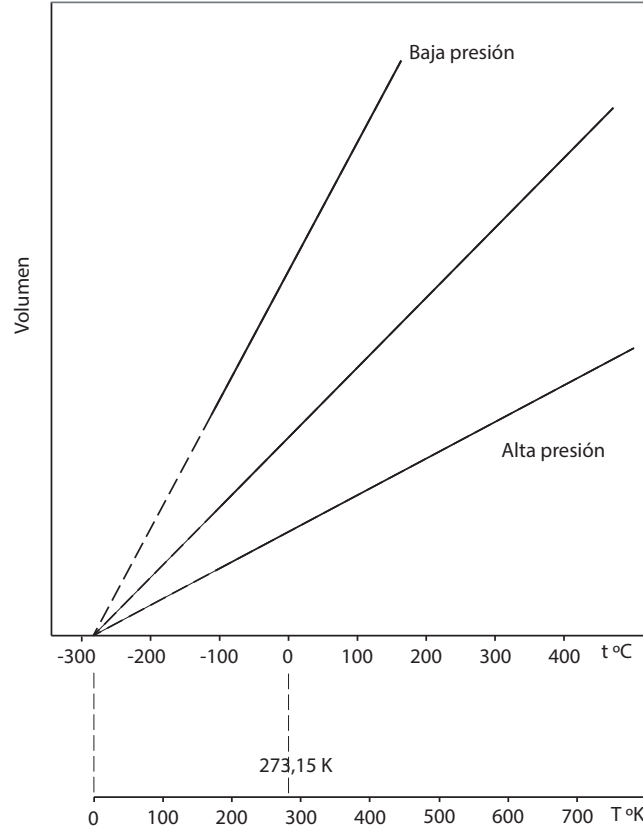


Figura 1.3: Variación del volumen, a presión constante, de una determinada cantidad de un gas en función de la temperatura según la ley de Charles.

(P_2, V_2, T_2) , nos preguntamos por el valor de V_2 .

Para resolver esto pensemos que llevamos al sistema desde el estado inicial al final mediante dos procesos, uno a temperatura constante (*isotérmico*) tal que $(P_1, V_1, T_1) \rightarrow (P_2, V_x, T_1)$, siguiendo la ley de Boyle, y otro proceso a presión constante (*isobárico*) $(P_2, V_x, T_1) \rightarrow (P_2, V_2, T_2)$ siguiendo la ley de Gay-Lussac, donde V_x representa un valor intermedio del volumen. En la primera etapa a temperatura constante, tenemos que

$$V_x = V_1 \frac{P_1}{P_2}. \quad (1.4)$$

En la segunda etapa a presión constante, tenemos que

$$V_2 = V_x \frac{T_2}{T_1}, \quad (1.5)$$

de manera que eliminando V_x entre estas dos ecuaciones obtenemos para el proceso total que

$$V_2 = V_1 \frac{P_1}{P_2} \frac{T_2}{T_1}, \quad (1.6)$$

o bien

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}. \quad (1.7)$$

Puesto que esta última ecuación puede aplicarse a cualquier valor que se asigne a la presión y la temperatura, este resultado implica, que para cualquier cantidad, un gas que se comporte como ideal, se satisface

$$\frac{PV}{T} = \text{constante}. \quad (1.8)$$

4. **Hipótesis de Avogadro:** Es claro que la presión y la temperatura afectan al volumen de cualquier cantidad determinada de gas. Podemos generalizar los resultados anteriores mediante un desarrollo puramente empírico, con el que se llega a caracterizar el concepto de *mol*, y de esta forma, mostrar directamente la molecularidad de la materia. El reconocimiento de la naturaleza molecular de la materia hizo posible la *hipótesis de Avogadro*, propuesta por primera vez en 1811, pero sólo aceptada como ley general desde 1860. Avogadro supone que volúmenes iguales de diferentes gases, a la misma presión y temperatura, contienen el mismo número de moléculas. Además, de acá se deduce que un *mol* de cualquier sustancia contiene el mismo número de moléculas y que este número, conocido como el *número de Avogadro* y representado como N_A , tiene un valor de $6,023 \times 10^{23}$. Con lo que respecta al mol, la hipótesis de Avogadro puede formularse de la siguiente manera: *el volumen ocupado por un mol de cualquier gas, a una determinada presión y temperatura, es el mismo*. Empíricamente se ha encontrado que a 1 atm de presión y a 0°C este volumen es 22,414 litros. Esto se conoce como *condición normal de presión y temperatura* CNPT.

El resultado obtenido con la hipótesis de Avogadro permite generalizar la ley completa de los gases. Puesto que el volumen del gas a una presión y temperatura fija es proporcional a la masa o número de moles del gas, la ecuación (1.8) puede escribirse como

$$\frac{PV}{T} = n(\text{constante}), \quad (1.9)$$

donde n es el número de moles y el nuevo factor constante es el valor de PV/T para 1 mol de este gas en particular.

Si ahora se considera 1 mol de diferentes gases y para cada gas es válida la hipótesis de Avogadro, un mol ocupará el mismo volumen a la misma temperatura y presión. Por ejemplo, en CNPT un mol de cualquier gas ha de ocupar el volumen de 22,414 litros. Al introducir este valor en la ecuación (1.9), es evidente que se obtiene un valor constante, sea cual sea el gas, al establecer que la hipótesis de Avogadro la cumplen todos los gases. Esta importante constante se llama *constante de los gases*, R . Así, el comportamiento de todos los gases que cumplen con las leyes de Boyle, Gay-Lussac y la hipótesis de Avogadro, puede expresarse por la relación

$$PV = nRT. \quad (1.10)$$

5. **Cantidad de sustancia:** porción de sustancia en la cual hay $6,02 \times 10^{23}$ entidades elementales. Se relaciona con la masa de la sustancia (expresada en gramos) por la expresión

$$m = n\mathcal{M}, \quad (1.11)$$

donde n es la cantidad de sustancia, m es la masa de la sustancia, y \mathcal{M} es la masa molar de la sustancia.

En el sistema MKS la unidad es el *mol*, aunque es más adecuado trabajar con kmol, y así la masa dada en kilogramos es numéricamente igual al peso molecular. Por ejemplo, 1 kmol de O_2 tiene una masa de 32 kg.

Ejemplo 3: Calcular la cantidad de HCl y el número de moléculas contenidas en 12 g de HCl gaseoso.

Calculemos la masa molar de HCl :

$$\mathcal{M}_{HCl} = \mathcal{M}_H + \mathcal{M}_{Cl} = 35,45 \frac{g}{mol} + 1 \frac{g}{mol} = 36,45 \frac{g}{mol}$$

Usando la Ec. (1.11) tenemos que la cantidad de HCl es

$$n = \frac{m}{\mathcal{M}_{HCl}} = \frac{12g}{36,45 \frac{g}{mol}} = 0,329 mol.$$

El número de moléculas lo determinamos a partir de

$$N = n N_A = 0,329 mol \cdot 6,02 \times 10^{23} \frac{moleculas}{mol} = 1,98 \times 10^{23} moleculas$$

Ejemplo 4: Calcular la cantidad de moléculas de N_2 contenidas en 25 ml de este gas en condiciones normales de presión y temperatura (CNPT).

Un mol de cualquier gas en CNPT ocupa un volumen de 22,414 l, es decir, un volumen molar $v_m = 22,414 l/mol$. La cantidad de N_2 lo determinamos como

$$n = \frac{V}{v_m} = \frac{0,025 l}{22,414 l/mol} = 0,0011 mol.$$

Luego, el número de moléculas es

$$N = n N_A = 0,0011 mol \cdot 6,02 \times 10^{23} \frac{moleculas}{mol} = 6,6 \times 10^{20} moleculas$$

Ejemplo 5: Se introduce una muestra de 1,973 g de un gas desconocido en un frasco de 226 ml, a la presión de 749 mmHg y a 12°C. Calcular la masa molar de la sustancia.

Se puede determinar \mathcal{M} despejando n desde las ecuaciones (1.10) y (1.11), resultando en

$$\mathcal{M} = \frac{mRT}{PV}. \quad (1.12)$$

Con el fin de usar las unidades estándar de la constante de los gases, transformemos la presión, la temperatura y el volumen a unidades MKS

$$\begin{aligned} P &= \frac{749 mmHg}{760 mmHg/atm} = 0,986 atm, \\ T &= 273,15 + 12 = 285,15 K \\ V &= 226 ml = 0,226 l. \end{aligned}$$

Así, reemplazando

$$\begin{aligned} \mathcal{M} &= \frac{1,973 g \cdot 0,0821 atm \cdot l \cdot mol^{-1} K^{-1} \cdot 285,15 K}{0,986 atm \cdot 0,226 l} = \frac{46,19}{0,222} g/mol \\ \Rightarrow \mathcal{M} &= 208,1 g/mol \end{aligned}$$

Ejemplo 6: Calcular la densidad de gas N_2 a $25^\circ C$ y una presión de $4,99 \text{ atm}$. Sabemos que la densidad de masa, o simplemente *densidad*, es $\rho = m/V$. Desde la ecuación (1.12) podemos escribir

$$\mathcal{M} = \frac{m}{V} \frac{RT}{P} = \rho \frac{RT}{P} \quad \Rightarrow \quad \rho = \frac{\mathcal{M}P}{RT}.$$

Reemplazando $\mathcal{M} = 28 \text{ g/mol}$; $P = 4,99 \text{ atm}$; $T = 273,15 + 25 = 298,15 \text{ K}$, se obtiene

$$\rho = 5,71 \text{ g/l}$$

Capítulo 2

Bases de la Termodinámica

2.1. ¿Qué es la termodinámica?

¿Qué es la termodinámica? etimológicamente, proviene del griego $\theta\epsilon\rho\mu\omicron$ (calor), y $\delta\upsilon\nu\alpha\mu\iota\varsigma$ (dinámica), de manera que se puede interpretar como el *estudio de la dinámica del calor*. Específicamente, la termodinámica estudia la circulación de energía y cómo ésta afecta al movimiento.

Históricamente, la termodinámica se desarrolló a partir de la necesidad de aumentar la *eficiencia* de las primeras máquinas de vapor. Está basada en cuatro leyes que postulan que la energía puede ser intercambiada entre sistemas físicos en forma de *calor* o *trabajo*. También postula la existencia de una magnitud llamada *entropía*, la cual puede ser definida para cualquier sistema.

Debemos entregar algunas definiciones básicas que facilitarán el desarrollo posterior:

Sistema: cualquier conjunto de materia ó cualquier región en masa que se toma para un estudio.

Entorno: Cualquier región fuera del sistema.

Pared o entorno: Superficie (real o imaginaria) que separa el sistema del entorno.

Propiedades de un sistema: Cantidad que depende del estado del sistema y es independiente de la trayectoria por la cual haya llegado a dicho estado.

Propiedad intensiva: es independiente de la masa, como por ejemplo *la presión, la temperatura, viscosidad, densidad, etc.*

Propiedad extensiva: Su valor varía directamente con la masa del sistema. *Volumen, área, largo, carga eléctrica*, son algunos ejemplos de estas cantidades.

Es muy importante notar que una propiedad extensiva se convierte en intensiva si se expresa o divide por unidad de masa (propiedad específica), unidad de moles (propiedad molar), o unidad de volumen (densidad). Como ejemplos de esto tenemos el *volumen específico* definido como $v = V/m$, el volumen molar $v_m = V/n$, o la *densidad*, $\rho = 1/v = m/V$, todas estas cantidades, por supuesto, son intensivas.

Si un sistema está constituido por N sub-sistemas, en donde el valor de una propiedad extensiva del sub-sistema j -ésimo es denotada por x_i , entonces el valor de la propiedad es

$$x = \sum_{i=1}^N x_i = x_1 + \dots + x_N. \quad (2.1)$$

Así, si tenemos N sub-sistemas con volumen V_i , el volumen total $V = V_1 + V_2 + \dots + V_N$.

Presión: es esencialmente la presión hidrostática, que corresponde a la presión ejercida sobre un medio continuo, descrita como la fuerza ejercida sobre un elemento de fluido por unidad de área. En el sistema MKS la unidad de presión es el *Pascal*, definido como

$$1\text{Pa} = \frac{N}{m^2} = \frac{kg}{m\ s^2}, \quad (2.2)$$

sin embargo, para fines prácticos, resulta útil definir el *bar*, como $1\ bar = 10^5\ \text{Pa}$.

Por otro lado, 1 atm es la presión producida por una columna vertical de mercurio de 76 cm de altura y densidad $\rho = 13,5951 \text{ g/cm}^3$, en un lugar donde $g = 980,665 \text{ cm/s}^2$. Así,

$$P = \frac{F}{A} = \frac{mg}{A} = \frac{mgh}{Vh} = \rho gh,$$

e insertando los valores numéricos tenemos que

$$1 \text{ atm} = 13,5951 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} 980,665 \frac{\text{cm}}{\text{s}^2} 76 \text{ cm} = 1,01325 \times 10^6 \frac{\text{dinas}}{\text{cm}^2} = 1,01325 \times 10^5 \text{ Pa},$$

y de esta forma, $1 \text{ atm} \simeq 1 \text{ bar}$. También se usa como uinidad de prersión al *Torricelli*, cuya conversión es $1 \text{ Torr} = 133,3 \text{ Pa}$.

2.2. Equilibrio térmico y temperatura

Comúnmente la temperatura es asociada a la noción de *caliente* o *frío*. Sin embargo esto nos puede llevar a confusiones y lejos de solucionar un problema, nos dificulta a la hora de tener una compresión del concepto mismo. Por ejemplo, consideremos dos sub-sistemas *A* y *B* compuestos de una misma sustancia, los cuales estan aislados del mundo exterior, pero separados. Al tocar ambos sub-sistemas y nos parece que uno está más frío. Al juntarlos, y después de un tiempo, nos parece que ambos están igual de fríos o calientes. Ahora, si los sub-sistemas son distintos, al juntarlos, y después de un tiempo, al tocarlos nos parece que no están igual de fríos o calientes. Esto se debe a la diferencia de *conductividad térmica*, y nos muestra el por qué el tacto es un muy mal *termómetro*.

La característica común en ambos ejemplos es que se alcanza un estado final en el cual no se producen cambios en las propiedades observables. Esto se conoce como *equilibrio térmico*.

Lo anterior nos indica que todos los objetos tienen una propiedad física que determina si éste se encuentra en equilibrio térmico con otros objetos en contacto. Esta propiedad es justamente la *temperatura*. Entonces, por definición, si dos cuerpos en contacto están en equilibrio térmico, ellos tiene la misma temperatura. Notar que un estado de equilibrio térmico es aquel en que la temperatura es la misma en todos los puntos.

2.3. Principio o ley cero de la Termodinámica

La ley cero, conocida con el nombre de la *ley del equilibrio térmico*, fue enunciada inicialmente por Maxwell en su libro de 1871, *teoría del calor*, y llevada a ley por Ralph Fowler en 1939.

Podemos enunciar esta ley como: *cuando dos cuerpos cualesquiera están por separados en equilibrio térmico con un tercero, también lo están entre sí*. Alternativamente, podríamos enunciar: *Si un cuerpo A se encuentra en equilibrio térmico con un cuerpo B, y éste se encuentra en equilibrio térmico con un cuerpo C, entonces A y C también están en equilibrio térmico*. Ambos enunciados nos permiten evidenciar que el equilibrio térmico es *transitivo*.

Es útil definir ahora dos tipos de superficies delimitadoras o clases de paredes:

1. **Superficie adiabática (ideal):** superficie sobre la cual el flujo de calor es nulo, aún cuando exista diferencia de temperatura entre sus caras opuestas.
2. **Superficie diatérmica:** extremo opuesto a la superficie adiabática ideal. Es un buen conductor térmico, como por ejemplo una lámina de cobre.

2.4. Temperatura empírica y temperatura termodinámica

Es necesario que asignemos valores numéricos a la temperatura, de manera que introducimos el concepto de *termómetro*.

2.4.1. Termómetro

Sistema que posee una propiedad termométrica que varía con la temperatura, por ejemplo el volumen de un líquido, la resistencia eléctrica o la presión de un gas.

Llamemos X al valor de cualquier propiedad termométrica (ξ, R, P , etc.), y θ a la temperatura empírica del termómetro o de cualquier sistema que está en equilibrio térmico con él. La relación entre dos temperaturas empíricas θ_1 y θ_2 determinadas por un termómetro particular, se define como

$$\frac{\theta_2}{\theta_1} = \frac{X_2}{X_1}. \quad (2.3)$$

Todavía nos falta asignar un valor numérico a cierta temperatura denominada como *punto fijo patrón*, el cual, por convención, se asigna al punto triple del agua¹. Así, asignamos el valor θ_3 a la temperatura del punto triple, cuando la propiedad termométrica tiene un valor X_3 , de manera que

$$\theta = \theta_3 \frac{X}{X_3}. \quad (2.4)$$

Históricamente, las temperaturas para los gases se definen en función de dos puntos fijos:

1. punto de ebullición normal del agua pura (punto de vapor),
2. temperatura de equilibrio del hielo puro y el agua saturada de aire a la presión de 1 atm.

Es importante notar que la temperatura del punto triple es distinta a la temperatura del hielo ya que la presión del punto triple no es 1 atm, sino que la presión de vapor de agua, 4,58 Torr (6×10^{-3} atm).

Sean (θ_v, P_v) y (θ_h, P_h) la temperatura y presión del vapor y del hielo, respectivamente. Entonces, realizando la medición de las presiones a volumen constante, tenemos que

$$\frac{\theta_v}{\theta_h} = \left(\frac{P_v}{P_h} \right)_V. \quad (2.5)$$

Ahora, si suponemos que, por definición, tenemos 100 grados entre la temperatura de hielo y vapor², es decir,

$$\theta_v - \theta_h \equiv 100 \text{ grados} = 100^\circ, \quad (2.6)$$

y de esta forma tenemos que

$$\frac{100 + \theta_h}{\theta_h} = \frac{100}{\theta_h} + 1$$

o bien

$$\theta_h = \frac{100}{\left(\frac{P_v}{P_h} \right) - 1}. \quad (2.7)$$

Empíricamente se encuentra que el mejor valor experimental es $P_v/P_h = 1,3661$, y así

$$\theta_h = 273,15 \text{ grados}, \quad \Rightarrow \quad \theta_v = 373,15 \text{ grados}. \quad (2.8)$$

Ahora, también empíricamente se encuentra que $\theta_3 = \theta_h + 0,01$ grado, y de esta forma se asigna exactamente

$$\theta_3 = 273,16 \text{ grados}. \quad (2.9)$$

Definiremos la temperatura empírica del gas como

$$\theta_g = \theta_3 \times \lim_{P_3 \rightarrow 0} \left(\frac{P}{P_3} \right), \quad (2.10)$$

donde la parte del límite corresponde a la curva extrapolada. Más adelante veremos que la relación

¹**Punto triple:** Temperatura a la cual coexisten las tres fases de una sustancia, por ejemplo para el H₂O, agua, hielo y vapor.

²Es posible escoger cualquier otra graduación

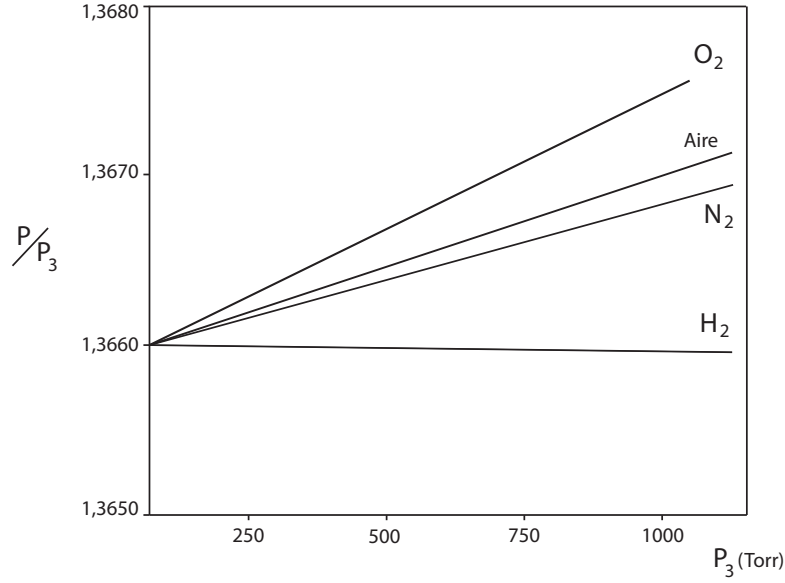


Figura 2.1: Lecturas de un termómetro de gas a volumen constante correspondientes a la temperatura de condensación del vapor de agua cuando se utilizan diferentes gases para valores diversos de P_3 .

entre dos temperaturas puede definirse sobre la base de la segunda ley de forma independiente de las propiedades de cualquier material. Las temperaturas definidas de esta manera se denominan *temperaturas termodinámicas*, T . Es posible demostrar que θ es igual a T , entendiéndose que puede medirse experimentalmente con un termómetro. Luego,

$$T = 273,16 \text{ K} \times \lim_{P_3 \rightarrow 0} \left(\frac{P}{P_3} \right), \quad (2.11)$$

donde, se suele hablar de una temperatura termodinámica expresándola en grados *Kelvin*, K. Entonces, la temperatura del punto triple del agua es

$$T = 273,16 \text{ K}.$$

La temperatura en la escala *Celsius*, t , se define como

$$t = T - T_K, \quad (2.12)$$

donde $T_K = 273,15 \text{ K}$, es la temperatura termodinámica del punto del hielo, y su unidad es el *grado Celsius*. Así, en el punto del hielo $t = T_K - T_K = 0^\circ\text{C}$; en el punto triple $t = 0,01^\circ\text{C}$; en el punto de vapor $t = 100^\circ\text{C}$.

Las escalas *Rankine* y *Fahrenheit* son comunes en ingeniería. Se relacionan de la misma manera que las escalas Kelvin y Celsius, pero en vez de que existan 100 grados de diferencia entre el hielo y el vapor, hay 180 grados.

En función de la escala Kelvin, se tiene exactamente

$$1 \text{ R} = \frac{5}{9} \text{ K} \quad (2.13)$$

Luego, la temperatura termodinámica del punto del hielo es

$$T_h = \frac{9}{5} \frac{\text{R}}{\text{K}} \times 273,15 \text{ K} = 491,67 \text{ R}.$$

Del mismo modo, se define la escala de temperaturas de Fahrenheit como

$$t = T - 459,67 \text{ R}, \quad (2.14)$$

con T dado, por supuesto, en Rankine. De esta forma, para el hielo tenemos $t_h = 491,67 - 459,67 = 32$ °F, y ya que $t_v - t_h = 180$ °F, tenemos que para el vapor $t_v = 212$ °F. Finalmente, debemos notar que una *diferencia de temperaturas* puede expresarse igualmente en $K \Leftrightarrow C$, o $R \Leftrightarrow F$.

Ejemplo 7: Una caja que contenía termómetros de la academia de Florencia (1660) cuya escala es de 50 grados Florentinos (°Fl) fue encontrada en dicha ciudad en el año 1829. Se observa que 50°Fl corresponden a 44°R y que 0°Fl corresponden a 15°R. Encuentre una expresión para convertir grados de la escala florentina a grados Kelvin.

Conocidos dos puntos podemos escribir la recta que relaciona ambas temperaturas

$$T(^{\circ}R) = m T(^{\circ}Fl) + b, \quad (2.15)$$

donde

$$m = \frac{44 - (-15)}{50 - 0} \frac{^{\circ}R}{^{\circ}Fl} = 1,18 \frac{^{\circ}R}{^{\circ}Fl}, \quad b = 15^{\circ}R.$$

Por otro lado, usando (2.13) encontramos

$$T(^{\circ}K) = 0,66 \frac{^{\circ}K}{^{\circ}Fl} T(^{\circ}Fl) + 8,33^{\circ}K$$

2.4.2. Equilibrio termodinámico

En un sistema aislado, si existen diferencias de temperaturas entre distintas partes de él, después de un tiempo muy largo todos los puntos tendrán la misma temperatura. Estas condiciones representan a un *sistema en equilibrio térmico*.

Si existen variaciones de presión o tensiones elásticas dentro del sistema, partes de él se desplazarán, expansionarán o contraerán. Cuando estos movimientos cesen encontramos al *sistema en equilibrio mecánico*. Nótese que esto no significa que la presión (o tensión) sea la misma en todos los puntos. Si el sistema contiene sustancias que pueden reaccionar químicamente, luego de un tiempo largo habrán tenido lugar todas las reacciones químicas posibles, y tenemos al *sistema en equilibrio químico*. Luego, un *sistema en equilibrio termodinámico* es aquel que se encuentra tanto en equilibrio térmico, mecánico y químico.

2.5. Procesos

Cuando alguna propiedad del sistema cambia, el estado del mismo también se modifica y se dice que ha experimentado un *proceso* o *transformación*.

Si el proceso se realiza de manera tal que el sistema siempre está muy cerca del equilibrio, se dice que es un *proceso cuasiestático infinitesimal*. Por supuesto, los procesos reales no son cuasiestáticos pues tienen lugar con diferencias finitas de presión, temperatura, etc. Sin embargo, el concepto es sí es muy útil e importante.

Algunos procesos comunes son

1. **Isocórico:** Proceso a volumen constante.
2. **Isobárico:** Proceso a presión constante.
3. **Isotérmico:** Proceso a temperatura constante.
4. **Adiabático:** Proceso en el cual el sistema está incluido en límites adiabáticos.
5. **Reversible:** Proceso cuyo *sentido* puede invertirse mediante un cambio infinitesimal.
6. **Irreversible:** Proceso opuesto al proceso reversible.

Es importante notar aquí que todos los procesos reversibles son necesariamente cuasiestáticos, pero un proceso cuasiestático no es necesariamente reversible. Además, los conceptos de reversibilidad e irreversibilidad serán conectados con la ayuda de la segunda ley.

Capítulo 3

Ecuaciones de Estado

Partamos definiendo las *variables de estado*, como los parámetros que determinan el estado de un sistema termodinámico. Luego, una ecuación de estado (EdE) es una relación entre las variables de estado para un sistema en equilibrio, la cual reduce el número de grados de libertad independientes necesarios para describir el estado del sistema. Una EdE relaciona las variables de estado termal (T o S), con las variables de estado mecánicas y químicas.

Si consideramos un sistema PVT , en general tendremos una relación de la forma

$$f(P, V, T, m) = 0, \quad (3.1)$$

lo cual quiere decir que, fijando tres de ellas, la cuarta queda inmediatamente determinada. Notemos que la EdE puede escribirse de forma que sólo dependa de la naturaleza de la sustancia y no de su cantidad reemplazando las cantidades extensivas por sus correspondientes valores específicos por unidad de masa o por mol, y así

$$f(P, v, T) = 0, \quad (3.2)$$

Ejemplo 8: *Un riel de ferrocarril mide 10 m de longitud en el invierno, cuando la temperatura es de 10°C . ¿Cuál será la longitud en un día caluroso de verano, cuando la temperatura es de 38°C ? ($\alpha = 11 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$)*

El coeficiente de expansión lineal α se define como

$$\alpha = \frac{1}{L} \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right), \quad (3.3)$$

de manera que podemos escribir

$$\frac{\Delta L}{L} = \alpha \Delta T, \quad \Rightarrow L_f = L_i(1 + \alpha \Delta T).$$

Introduciendo los valores numéricos, se encuentra que

$$L_f \simeq 10,00418 \text{ m}.$$

Ejemplo 9: Calcule el coeficiente de expansión térmica y el coeficiente de compresibilidad de un gas de Berthelot, cuya ecuación de estado para un mol de sustancia es

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

Partamos desarrollando la EdE:

$$PTV^3 - PTbV^2 - RT^2V^2 + aV - ab = 0, \quad (3.4)$$

y derivemos implícitamente con respecto a T , manteniendo P constante,

$$PV^3 + 3PTV^2 \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - PbV^2 - 2PTbV \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - 2RTV^2 - 2RT^2V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + a \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = 0,$$

o bien

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{V^2[2RT - P(V - b)]}{TV(3PV - 2Pb - 2RT + a/TV)}.$$

Así, tenemos que

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{2RT - P(V - b)}{T(3PV - 2Pb - 2RT + a/TV)},$$

y de la ecuación de estado se tiene que

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

entonces

$$\beta = \frac{\left(P + \frac{2a}{TV^2}\right)(V - b)}{T\left(PV - \frac{a}{TV} + \frac{2ab}{TV^2}\right)}.$$

Un cálculo análogo conduce a

$$\kappa = \frac{V - b}{PV - \frac{a}{TV} + \frac{2ab}{TV^2}}.$$

Ejemplo 10: Para un gas hipotético, los coeficientes de expansión isobárica y de compresibilidad isotérmica están dados por

$$\beta = \frac{nR}{PV}, \quad \kappa = \frac{a}{V} + f(P).$$

Encontrar la ecuación de estado, considerando que a es una constante.

Tenemos que

$$dT = \frac{1}{\beta V} dV + \frac{\kappa}{\beta} dP, \quad (3.5)$$

lo cual conduce a

$$dT = \frac{P}{nR} dV + \frac{PV}{nR} \left(\frac{a}{V} + f(P) \right) dP. \quad (3.6)$$

Ya que (3.6) es una diferencial exacta, entonces

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{P}{nR} \right) &= \frac{\partial}{\partial V} \left[\frac{PV}{nR} \left(\frac{a}{V} + f(P) \right) \right] \\ \therefore f(P) &= \frac{1}{P}. \end{aligned}$$

Reemplazando en (3.6) se tiene

$$nRdT = PdV + \left(\frac{a}{V} + \frac{1}{P} \right) dP$$

$$nRdT = PdV + aPdP + VdP$$

$$nRdT = d(PV) + aPdP$$

Integrando, y luego ordenando, se tiene

$$PV = nRT - \frac{1}{2}aP^2.$$

Ejemplo 11: Un tanque de 0.5 m^3 de volumen contiene oxígeno a una presión absoluta de $1,5 \times 10^6 \text{ N/m}^2$ y una temperatura de 20°C . Suponer que el oxígeno se comporta como gas ideal. (a) ¿Cuántos kmol de oxígeno hay en el tanque? (b) ¿Cuántos kg? (c) Hallar la presión cuando la temperatura aumenta hasta 500°C . (d) a 20°C ¿Cuántos kmol pueden sacarse del tanque antes que la presión baje al 10 % de la presión original?

(a) A partir de la ecuación de estado del gas ideal

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{5001 \cdot 14,8 \text{ atm}}{0,082 \left(\frac{1 \text{ atm}}{\text{mol K}} \right) 293,15 \text{ K}} \simeq 0,31 \text{ kmol}$$

(b) $\mathcal{M}_{\text{O}_2} = 32 \text{ g/mol} = 32 \text{ kg/kmol}$. Luego

$$m = n\mathcal{M}_{\text{O}_2} \simeq 9,92 \text{ kg}$$

(c) Ya que el volumen y el número de partículas son constantes se tiene que la razón P/T es constante. Así

$$P_2 = \frac{T_2}{T_1} P_1 = \frac{773,15}{293,15} 14,8 \text{ atm} \simeq 39,1 \text{ atm}$$

(d) Ya que el volumen y la temperatura permanecen constantes ahora tenemos que la razón P/n es constante. Entonces, cuando la presión baje al 10 % también lo hará el número de partículas, de manera que $n_2 = n_1/10$. Luego

$$\Delta n = n_1 - n_2 = \frac{9}{10} n_1 \simeq 0,279 \text{ kmol}$$

Ejemplo 12: Un volumen V a la temperatura T contiene n_A moles de gas ideal A y n_B moles de gas ideal B . Los gases no reaccionan químicamente. (a) Demostrar que la presión total P del sistema se expresa por

$$P = P_A + P_B \quad (3.7)$$

donde P_A y P_B son las presiones que cada gas ejercería si ocupara por sí solo todo el volumen. La magnitud P_A se denomina presión parcial del gas A y la ecuación (3.7) es la ley de Dalton de las presiones parciales. (b) Demostrar que $P_A = x_A P$, donde x_A es la fracción de moles en el sistema.

(a) A partir de la ecuación de estado del gas ideal, y suponiendo que los gases no reaccionan entre sí,

$$P = \frac{n_{\text{tot}} RT}{V} = \frac{(n_A + n_B) RT}{V} = \frac{n_A RT}{V} + \frac{n_B RT}{V} = P_A + P_B.$$

(b) $\mathcal{M}_{\text{O}_2} = 32 \text{ g/mol} = 32 \text{ kg/kmol}$. Luego

$$m = n\mathcal{M}_{\text{O}_2} \simeq 9,92 \text{ kg}$$

3.1. Gases reales

En esta sección analizaremos algunos modelos para los gases reales y algunos hipotéticos, en

3.1.1. Gas de van der Waals

En 1873 el físico neerlandés Johannes Diderik van der Waals propuso una modificación a la ley del gas ideal, considerando el tamaño finito que ocupan las moléculas, junto con las fuerzas de interacción entre ellas. En estas condiciones el gas, conocido como gas de van der Waals, satisface la ecuación

de estado

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT, \quad (3.8)$$

donde las constantes positivas a y b son características para cada gas. La constante a corresponde a una corrección debida a las fuerzas atractivas que una molécula ejerce sobre otra a distancias muy cercanas entre ellas, mientras que la constante b es una corrección debida al tamaño molecular finito, y su valor es el volumen de una mol de átomos o moléculas.

Coeficientes de van de Waals		
Gas	a (bar l ² /mol ²)	b (l/mol)
Argón	1.355	0.03201
Helio	0.0346	0.02371
Neón	0.208	0.01672
Hidrógeno	0.2453	0.02651
Nitrógeno	1.370	0.0387
Oxígeno	1.382	0.03186
Diflúor	1.171	0.02896
Óxido Nitroso	3.852	0.04435
Dióxido de Carbono	3.658	0.04286
Vapor de agua	5.537	0.03049
Bromo	9.75	0.0591

Ejemplo 11: *Estime el radio de la molécula de Nitrógeno N_2 .*

El N_2 es un gas (en CNPT) que constituye del orden del 78% del aire atmosférico, y está formado por dos átomos de nitrógeno que se unen mediante un enlace triple de tipo covalente. Ahora, a partir del valor del parámetro b podemos establecer la siguiente relación

$$v_{N_2} = \frac{b}{N_A} = \frac{0,0387 \text{ l/mol}}{6,02 \times 10^{23} \text{ molec./mol}} = 6,43 \times 10^{-26} \frac{\text{l}}{\text{molec.}} = 6,43 \times 10^{-29} \frac{\text{m}^3}{\text{molec.}}$$

Ahora, comparando con

$$V_{N_2} = \frac{4}{3}\pi r^3$$

e introduciendo los valores numéricos, se encuentra que

$$r \simeq 2,49 \times 10^{-10} \text{ m} \simeq 0,25 \text{ nm.}$$

Capítulo 4

Primera ley de la termodinámica

El fundamento experimental de la primera ley de la termodinámica es la demostración de James Prescott Joule¹ de la equivalencia entre la energía calórica y mecánica. Joule se propuso demostrar que se podía elevar la temperatura del agua transfiriéndole energía mecánica. El aparato que empleó se muestra en la Figura 4.3. En el interior de un recipiente se introduce 1 [kg] de agua a 14,5 °C. Al recipiente se le acoplan unas paletas conectadas mediante una cuerda con una masa que puede caer. Conforme la masa cae a velocidad constante, las paletas giran, por lo que se convierte la energía potencial gravitatoria de la masa en energía para hacer girar las paletas. Debido a este giro, el agua aumenta de temperatura (el giro de las paletas se transforma en calor).

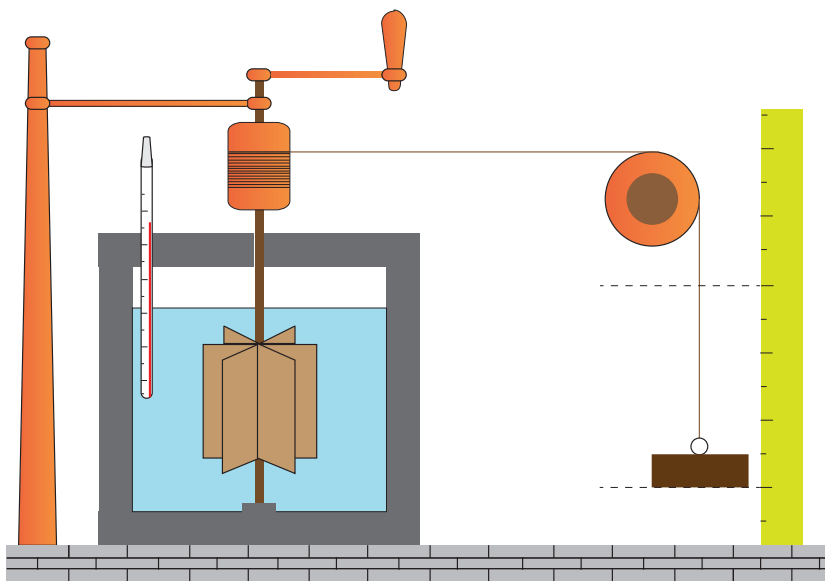


Figura 4.1: Demostración de Joule de la primera ley de la termodinámica.

Lo que encontró Joule fue que, para elevar la temperatura del kilogramo de agua hasta 15,5 °C (es decir, para conseguir una energía de 1000 calorías), la energía potencial de la masa debía disminuir en 4180 [J]. Por lo tanto, la equivalencia entre las unidades de calor y de energía es:

$$4180 [J] = 1000 [cal] = 1 [Kcal], \quad \Rightarrow \quad 1 [cal] = 4,18 [J]. \quad (4.1)$$

La inclusión del calor como una forma de energía lleva a la inclusión natural del calor en el enunciado de la conservación de la energía. La primera ley de la termodinámica es, precisamente, tal enunciado.

¹Físico británico (24 de diciembre 1818 - 11 de octubre 1889)

4.1. Trabajo y energía interna

A través de una sus experimentos en los cuales realizaba cambios en el estado del sistema, Joule pudo comparar experimentalmente *calor y trabajo*, y concluye de manera acertiva que el calor es una forma de energía.

Bajo la condición de aislación térmica se puede establecer que *si el estado de un sistema que se encuentra aislado cambia por la realización de un trabajo, la cantidad de trabajo necesario depende únicamente del cambio efectuado y no de los medios por los cuales se realiza trabajo*.

De manera alternativa, se puede establecer que *el trabajo total es el mismo en todos los procesos adiabáticos entre dos estados de equilibrio que tengan la misma energía cinética y potencial*.

Energía interna: La primera ley establece que siempre hay una cantidad asociada con un cambio de estado efectuado de forma *adiabática*, de manera que la energía total del sistema es una función de estado, la cual llamaremos *energía interna* U . Luego, en un cambio de estado mediante un proceso adiabático se satisface que

$$\Delta U = W_{ad}. \quad (4.2)$$

Debemos notar que distintos autores utilizan distintas convenciones para el signo en esta definición, sin embargo, al momento de evaluar siempre se obtendrá el mismo resultado (trabajo realizado por o sobre el sistema). Además, ya que el trabajo adiabático W_{ad} no depende del camino, U es una función de estado.

Calor: La relación descrita anteriormente aplica únicamente a sistemas aislados térmicamente. Pero el estado de un sistema puede cambiar sin realizar trabajo usando sólo calor, o una combinación de ambos.

Luego, para un sistema que no está aislado térmicamente escribimos

$$\Delta U = W + Q, \quad (4.3)$$

de manera que Q es una medida del grado en el que el cambio *no* es adiabático. Entonces, de acuerdo a la primera ley, cuando el sistema realiza un cambio, ΔU queda completamente definido (ya que es función de estado), de manera que $Q + W$ también queda definida pero no Q o W separadamente. Sólo si sabemos como cambia el sistema desde el estado inicial al final podremos determinar Q y W separadamente.

Para un cambio cuasiestático infinitesimal,

$$dU = dQ + dW. \quad (4.4)$$

Notar que dQ y dW no son diferenciales exactas, aunque si lo es, por supuesto, la suma de ellas. Esto significa que tanto Q como W sólo se pueden evaluar conociendo el camino por el cual se realiza el cambio. El trabajo realizado se puede asociar a los cambios en cualquier variable extensiva relevante mecánica o química.

De manera general podemos escribir

$$dW = \tau dL + \sigma dA + \vec{E} \cdot d\vec{P} + \vec{H} \cdot d\vec{M} + \Phi de + \sum_j \mu_j dN_j - P dV, \quad (4.5)$$

donde Φde es el trabajo necesario a realizar sobre el campo potencial Φ para cambiar la carga en la cantidad de ; μdN es el trabajo químico requerido para sumar dN partículas neutras al sistema cuyo potencial químico es μ .

Es útil introducir la fuerza mecánica generalizada Y para las cantidades $P, \tau, \sigma, \vec{E}, \vec{H}, \Phi$, y un desplazamiento generalizado X , el cual denota los correspondientes desplazamientos $V, L, A, \vec{P}, \vec{M}, e$. Así

$$dU = dQ + Y dX + \sum_j \mu_j dN_j, \quad (4.6)$$

donde μ corresponde a la *fuerza química*, y dN es el *desplazamiento químico*.

Ejemplo 4.1: La ecuación de estado de una sustancia elástica ideal es

$$\tau = kT \left(\frac{L}{L_0} - \frac{L_0^2}{L^2} \right), \quad (4.7)$$

donde k es una constante y L_0 es el largo a tensión nula, el cual depende sólo de la temperatura. Determinar el trabajo necesario para comprimir la sustancia desde L_0 hasta $L_0/2$ cuasiestáticamente e isotérmicamente.

Conocido el proceso (isotérmico), podemos evaluar el trabajo

$$W = \int_{L_0}^{L_0/2} \tau \, dL = kT \int_{L_0}^{L_0/2} \left(\frac{L}{L_0} - \frac{L_0^2}{L^2} \right) dL = \frac{5}{8} kT L_0.$$

4.2. Capacidad calorífica

La primera ley nos permite escribir el calor absorbido en un cambio reversible como

$$dQ = dU - \sum_j Y_j dX_j, \quad (4.8)$$

donde en la sumatoria se incluye el trabajo mecánico y químico. Definimos la capacidad calorífica general del sistema como

$$\frac{dQ}{d\alpha},$$

la cual expresa la razón a la cual el calor es absorbido cuando cambia la variable α , y α puede ser cualquier variable de estado.

Ya que el calor absorbido en un cambio de estado no queda definido a menos que conozcamos el camino, $dQ/d\alpha$ no está definido en ausencia de ligaduras.

Para definir el camino de un cambio de estado en un sistema de n grados de libertad se necesitan $n - 1$ ligaduras, de manera que la capacidad calorífica queda bien definida como

$$\frac{dQ_{\beta, \gamma, \dots}}{d\alpha},$$

donde β, γ, \dots son las ligaduras. Usualmente,

$$C_{\beta, \gamma, \dots}^{(\alpha)} \equiv \frac{dQ_{\beta, \gamma, \dots}}{d\alpha}. \quad (4.9)$$

Por ejemplo,

$$C_V^{(T)} = \frac{dQ_V}{dT},$$

es la razón a la cual el calor es absorbido a medida que cambia la temperatura manteniendo constante el volumen.

Por simplicidad omitiremos el súper índice T , de manera que $C_V^{(T)} \rightarrow C_V$, y $C_P^{(T)} \rightarrow C_P$. Además, ya que la capacidad calorífica es una cantidad extensiva, a veces resulta útil trabajar con cantidades específicas, digamos

$$c_V = \frac{C_V}{m}, \quad c_P = \frac{C_P}{m}.$$

4.2.1. Sistema hidrostático

A partir de la primera ley (4.8) tenemos que

$$dQ = dU + P dV. \quad (4.10)$$

Si consideramos a (T, V) como variables independientes, tenemos que $U = U(T, V)$, así

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

y reemplazando en (4.10) obtenemos

$$dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] dV, \quad (4.11)$$

de manera que en un proceso isocórico (V constante), se tiene

$$C_V = \frac{dQ_V}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V. \quad (4.12)$$

Entonces, si no hay cambio de volumen no se realiza trabajo. Luego, cualquier cambio en la energía interna debe ser igual al calor que entra al sistema.

La capacidad calorífica específica

$$c_V = \frac{1}{m} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_V. \quad (4.13)$$

Para procesos isotérmicos tenemos una nueva capacidad calorífica

$$C_T^{(V)} = \frac{dQ_T}{dV} = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P, \quad (4.14)$$

la cual corresponde a la cantidad de calor absorbido por unidad de incremento de volumen, cuando el sistema se mueve a lo largo de una isoterma. Es un tipo de *calor latente*, pues no hay cambio en la temperatura.

Si consideramos ahora a (T, P) como variables independientes, tenemos que $U = U(T, P)$, de manera que

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T dP,$$

pero además $V = V(T, P)$:

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

Entonces, reemplazando ambas expresiones en la ecuación (4.10) tenemos

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

De esta manera, existen dos capacidades caloríficas

$$C_T^{(P)} = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T, \quad (4.15)$$

$$C_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P. \quad (4.16)$$

Notemos que $dQ = C_T^{(P)} dP + C_P^{(T)} dT$, o bien

$$dQ = \frac{dQ_T}{dP} dP + \frac{dQ_P}{dT} dT,$$

lo cual parece una forma diferencial pero debemos recordar que Q no es función de (T, P) , y dQ es indefinido en ausencia de ligaduras.

4.3. Ley de Dulong-Petit

La ley de Dulong-Petit, afirma que la capacidad calorífica por átomo-gramo (calor específico multiplicado por el peso atómico) de un elemento es una constante; es decir, es igual para todos los elementos sólidos, $25 \text{ J}/(\text{mol K})$, equivalente a $6 \text{ cal}/(\text{mol K})$ por átomo gramo. La ley fue formulada en 1819 sobre la base de las observaciones del químico francés Pierre-Louis Dulong y del físico francés Alexis-Thérèse Petit. Si se mide el calor específico de un elemento, se puede calcular su peso atómico utilizando esta ley empírica; y muchos pesos atómicos se derivaron originalmente de esta manera. Más tarde se modificó para que se aplicara sólo a elementos metálicos, y posteriormente mediciones de temperaturas aún más bajas demostraron que la capacidad calorífica de todos los sólidos tiende a ser cero a una temperatura suficientemente baja. La ley ahora se utiliza sólo como una aproximación a temperaturas intermedias altas.

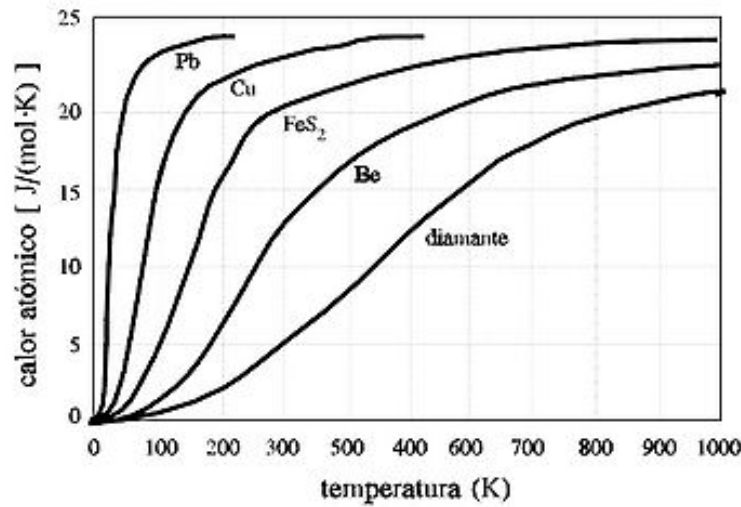


Figura 4.2: Dependencia del calor específico atómico de algunos materiales y elementos sólidos con la temperatura.

4.4. Entalpía

Podemos apreciar que C_V tiene una forma simple en términos de la energía interna, (4.12),

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

sin embargo la otra capacidad calorífica principal es más complicada, (4.16),

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

de manera que es conveniente construir una función de energía, H , que lleve a C_P a una forma similar a C_V , esto es

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P, \quad (4.17)$$

y así, comparando

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \left[\frac{\partial}{\partial T} (U + PV) \right]_P,$$

obtenemos la expresión para la *entalpía*

$$H = U + PV. \quad (4.18)$$

Ya que la entalpía depende de las funciones de estado, entonces ésta también es una función de estado.

4.5. Experimento de expansión libre de Joule

En este experimento se permite al gas expandirse repentinamente desde un volumen inicial V_i hasta un volumen final V_f , manteniendo siempre al sistema térmicamente aislado. Joule encuentra experimentalmente que $T_2 = T_1$. Podemos deducir que $\Delta W = 0$, ya que el gas no realiza trabajo sobre el exterior en su expansión. $\Delta Q = 0$, pues $\Delta T = 0$. De ésta forma, la primera ley implica que $\Delta U = 0$, y así, dos estados con la misma temperatura pero con distinto volumen tienen la misma energía interna. Ya que la temperatura y el volumen pueden ser considerados como variables independientes, y ya que U es una función de estado, concluimos que para un gas ideal la energía interna es función sólo de la temperatura, i. e. $U = U(T)$. Esta conclusión puede ser deducida teóricamente, sin referencia a algún experimento específico, a partir de la segunda ley de la termodinámica

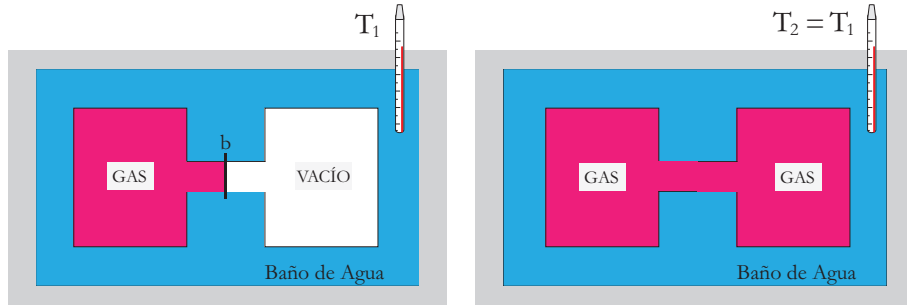


Figura 4.3: Demostración de Joule de la primera ley de la termodinámica. Inicialmente, un gas ocupa un volumen V_i , luego se expande libremente hasta un volumen V_f . Joule encuentra experimentalmente que $T_2 = T_1$.

Ya que $U = U(T)$, la ecuación (4.12) nos conduce a

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{dU}{dT}. \quad (4.19)$$

Si asumimos que C_V es independiente de la temperatura, obtenemos que

$$U(T) = C_V T + U_0, \quad (4.20)$$

donde U_0 es una constante aditiva arbitraria que puede escogerse igual a cero.

Ahora, reemplazando esto en la primera ley obtenemos que

$$dQ = C_V dT + PdV = C_V dT + d(PV) - VdP = C_V dT + d(nRT) - VdP = (C_V + nR)dT - VdP,$$

de manera que, para un proceso isobárico, tenemos

$$C_P = \frac{dQ_P}{dT} = C_V + nR,$$

y así, obtenemos la *relación de Mayer*,

$$C_P - C_V = nR. \quad (4.21)$$

También, en su forma específica:

$$c_P - c_V = R. \quad (4.22)$$

En un proceso infinitesimal cuasiestático adiabático se tiene que

$$dQ = 0 = C_V dT + PdV,$$

y si consideramos un gas ideal

$$0 = C_V dT + nRT \frac{dV}{V},$$

o bien, considerando la relación de Mayer,

$$\frac{dT}{T} = \left(1 - \frac{C_P}{C_V}\right) \frac{dV}{V}.$$

Definiendo el *índice adiabático* γ como

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{c_P}{c_V}, \quad (4.23)$$

luego, reemplazando y resolviendo, se encuentra que

$$TV^{\gamma-1} = \text{cte.} \quad (4.24)$$

Por otro lado, usando la ecuación de estado para el gas ideal, esta última expresión se convierte en

$$PV^\gamma = \text{cte.}, \quad (4.25)$$

la cual es conocida como la *relación de Poisson*.

Ahora, el trabajo adiabático lo podemos calcular según

$$W_{ad} = - \int_{V_0}^{V_1} P dV = -P_0 V_0^\gamma \int_{V_0}^{V_1} \frac{dV}{V^\gamma} = \frac{1}{\gamma-1} (P_1 V_1 - P_0 V_0) = \frac{nR}{\gamma-1} (T_1 - T_0),$$

pero $nR/(\gamma-1) = C_V$, de manera que

$$W_{ad} = C_V (T_1 - T_0) = U_1 - U_0 = \Delta U.$$

La fracción del calor suministrado que está disponible para trabajo externo, para un gas ideal que se expande isobáricamente, lo podemos calcular como sigue: Ya que $P\Delta V = nR\Delta T$, entonces $W = -nR\Delta T$, de modo que la fracción buscada

$$\phi = \frac{|W|}{Q} = \frac{|W|}{|\Delta U - W|} = \frac{nR}{C_V + nR}.$$

Por otro lado, $C_V = 3/2nR$ para gases monoatómicos, $C_V = 5/2nR$ para gases diatómicos, y $C_V = 7/2nR$ para gases poliatómicos, de manera que la fracción es $\phi = 2/5, 2/7, 2/9$, respectivamente.

4.6. Capacidad calorífica en procesos politrónicos

Un *proceso politrópico* es un proceso termodinámico, generalmente ocurrido en gases, en el que existe tanto una transferencia de energía al interior del sistema que contiene el o los gases, como una transferencia de energía con el medio exterior. De manera general escribimos

$$PV^\nu = \text{constante.} \quad (4.26)$$

Así, si $\nu = \gamma$ tenemos el proceso adiabático descrito por la relación de Poisson (4.25).

La capacidad calorífica del proceso, C , se define por medio de la relación

$$dQ = C dT, \quad (4.27)$$

la cual se compara con la primera ley

$$dQ = C_V dT + PdV.$$

Introduciendo la ecuación (4.26) en la ecuación de estado del gas ideal, encontramos

$$TV^{\nu-1} = \text{const.},$$

y luego diferenciando se obtiene

$$\frac{TdV}{V} = -\frac{dT}{\nu-1},$$

entonces

$$CdT = C_V dT - \frac{nR}{\nu-1} dT = \left(\frac{nR}{\gamma-1} - \frac{nR}{\nu-1} \right) dT,$$

o bien,

$$C = \frac{nR}{\gamma-1} - \frac{nR}{\nu-1} = nR \left(\frac{\nu-\gamma}{(\gamma-1)(\nu-1)} \right). \quad (4.28)$$

También, la capacidad calorífica molar viene dada, por supuesto, por

$$c = \frac{C}{n} = \frac{R}{\gamma-1} - \frac{R}{\nu-1} = R \left(\frac{\nu-\gamma}{(\gamma-1)(\nu-1)} \right). \quad (4.29)$$

Ejemplo 4.2: Un mol de gas ideal cuyo exponente adiabático es γ efectúa un proceso durante el cual su presión depende de la temperatura según la ley

$$P = aT^\alpha,$$

donde a y α son constantes. Determinar

1. El trabajo que realiza el gas si el incremento de su temperatura es ΔT .
2. La capacidad calorífica molar en este proceso. ¿Con qué valor de α esta capacidad será negativa?

1. A partir de la ecuación de estado del gas ideal y de la ley del proceso

$$PV = aT^\alpha V = RT, \quad \Rightarrow V = \frac{R}{a} T^{1-\alpha} \Rightarrow dV = (1-\alpha) \frac{R}{a} T^{-\alpha} dT = \frac{(1-\alpha)R}{P} dT.$$

Reemplazando en la ecuación para el trabajo

$$W = (\alpha-1)R\Delta T.$$

2. Reemplazando T en la ecuación de estado se obtiene

$$PV^{\frac{\alpha}{\alpha-1}} = \text{const.}$$

Así, comparando con (4.26), se encuentra que

$$\nu = \frac{\alpha}{\alpha-1}.$$

Así, reemplazando este valor en (4.29) tenemos que

$$c = R \left(\frac{1}{\gamma-1} - (\alpha-1) \right),$$

la cual será negativa para $\alpha > \frac{\gamma}{\gamma-1}$.

Ejemplo 4.3: Dentro de un cilindro cerrado y termoislado, que contiene un gas ideal, hay un émbolo termoconductor de fácil movilidad. Cuando el émbolo está en equilibrio, divide el cilindro en dos partes iguales y la temperatura del gas es T_0 . Se comenzó a desplazar lentamente el émbolo. Hallar la temperatura del gas en función de la relación ξ de los volúmenes de la parte mayor y la menor. El exponente adiabático del gas es γ .

Ya que el sistema como un todo se encuentra aislado, tenemos que $dQ_T = dQ_1 + dQ_2 = 0$. Esto indica que, debido al émbolo termoconductor, ambos sub-sistemas intercambian calor para mantener el equilibrio térmico. También, en el equilibrio $T_1 = T_2 = T_0$, $V_1 = V_2 = V_0$, $P_1 = P_2$, de manera que el número de partículas en ambas partes es la misma, $n_1 = n_2 = n$ y $2V_0 = V_1 + V_2$. Por otro lado tenemos que

$$dQ_1 = C_V dT + \frac{nRT}{V_1} dV_1, \quad dQ_2 = C_V dT + \frac{nRT}{V_2} dV_2,$$

y así

$$2C_V dT + nRT \left(\frac{dV_1}{V_1} + \frac{dV_2}{V_2} \right) = 0$$

y de aquí

$$\frac{2}{\gamma - 1} \int_{T_0}^T \frac{dT}{T} = - \int_{V_0}^{V_1} \frac{dV_1}{V_1} - \int_{V_0}^{V_2} \frac{dV_2}{V_2}.$$

Haciendo $\xi = V_2/V_1$ ($V_2 > V_1$), y resolviendo para T encontramos

$$T = T_0 \left[\frac{\xi + 1}{2\sqrt{\xi}} \right]^{\gamma-1}.$$

Capítulo 5

Segunda ley de la Termodinámica

Sabemos que la primera ley es una generalización del principio de conservación de la energía que incluye al calor. Pero no todos los cambios que son energéticamente posible pueden ocurrir. Esto quiere decir que *existe una irreversibilidad de la naturaleza, una dirección natural para los cambios*. De esta manera, la primera función de la segunda ley es expresar justamente esta irreversibilidad. Por otro lado, la primera ley enfatiza la equivalencia entre trabajo y calor como formas de energía, pero no dice nada sobre la conversión entre una forma u otra, o de la *eficiencia* con la cual se puede convertir calor en trabajo. Así, la segunda función de la segunda ley es expresar el límite a la eficiencia con el cual se puede convertir calor en trabajo.

5.1. Procesos cíclicos y máquinas térmicas

Para poder convertir calor en trabajo es necesaria una máquina termodinámica que consume calor y genera trabajo. Suponemos que la máquina no sufre ningún cambio mientras opera. Juega un rol pasivo en el sentido de que después de una serie de procesos esta vuelve a su estado inicial.

Entonces, *cualquier proceso por el cual la máquina retorna a su estado inicial es llamado un ciclo*.

En general, una máquina térmica absorberá y cederá calor durante varias partes del ciclo.

Sustancia de trabajo: Sistema con el cual opera la máquina térmica: un gas, una sustancia magnética, etc.

Eficiencia térmica η : es la razón entre el trabajo realizado W y el calor absorbido, Q_1 ,

$$\eta = \frac{W}{Q_1}. \quad (5.1)$$

A partir de la primera ley,

$$\Delta Q = Q_2 - Q_1 = \Delta U - W,$$

pero en un ciclo $\Delta U = 0$, ya que U es función de estado. Entonces en un ciclo $-Q_2 + Q_1 = W$, de manera que la eficiencia puede ser reescrita como

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}. \quad (5.2)$$

5.2. Ciclo de Carnot

Fue propuesto en 1824 por Sadi Carnot con la intención de mejorar la eficiencia de la máquina de vapor. Este sencillo ciclo consta de cuatro procesos para un gas:

1. La sustancia se expande isotérmicamente y reversiblemente a la temperatura T_1 absorbiendo calor Q_1 .

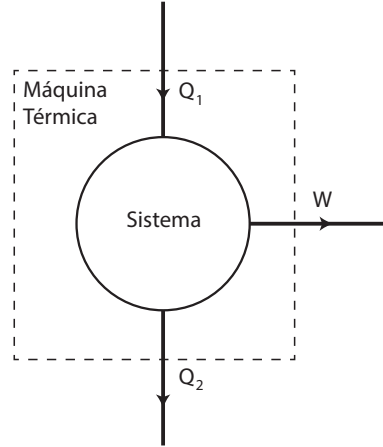


Figura 5.1: Esquema de una máquina térmica.

2. La sustancia se expande adiabáticamente y reversiblemente, la temperatura cambia desde T_1 hasta T_2 .
3. La sustancia se comprime isotérmicamente y reversiblemente a la temperatura T_2 .
4. La sustancia se comprime adiabáticamente y reversiblemente desde T_2 hasta el estado inicial con T_1 .

Así, podemos concluir que *un ciclo de Carnot corresponde a la intersección de dos adiabáticas y dos isotermas*.

Notemos que para un gas ideal las isotermas corresponden a curvas de la forma $PV = \text{constante}$ (cada constante depende de la temperatura), mientras que las adiabáticas satisfacen la relación $PV^\gamma = \text{constante}$.

Debemos notar que en cada parte del ciclo hay intercambio de trabajo. El trabajo neto es

$$W = \sum_i \int Y_i dX_i$$

entonces para un sistema de dos parámetros W corresponde al área encerrada por el ciclo. Además, ya que cada proceso del ciclo es reversible, el ciclo completo es reversible.

También es importante notar que si se recorre el ciclo en sentido contrario, el motor de Carnot extrae calor desde un cuerpo a una determinada temperatura y lo cede a otro con temperatura mayor. Obviamente, a expensas de un trabajo mecánico. Esto es conocido como la *máquina frigorífica*.

5.3. Enunciados clásicos de la segunda ley

1. Kelvin (K): No hay proceso posible cuyo único resultado es la conversión completa de calor en trabajo.
2. Clausius (C): No hay proceso posible cuyo único resultado es la transferencia de calor desde un cuerpo frío hacia otro cálido.

El enunciado K hace énfasis en la eficiencia de conversión de calor en trabajo. Establece la imposibilidad de obtener 100 % de eficiencia en la conversión de calor en trabajo.

Por otro lado, el enunciado C hace énfasis en la irreversibilidad de la naturaleza. Niega, así, la posibilidad de revertir la tendencia natural del calor de fluir desde un cuerpo caliente hacia otro frío sin interferencia externa, como por ejemplo, de trabajo.

5.4. Teoremas matemáticos para las ecuaciones diferenciales de Pfaffian

Consideremos una expresión diferencial de Pfaffian en dos variables

$$dQ = X(x, y) dx + Y(x, y) dy, \quad (5.3)$$

por ejemplo, la obtenida en un sistema hidrostático, c.f. ecuaciones (4.9) y (4.11),

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

La integral de dQ depende, en general, del camino que se tome entre los puntos de integración, entonces

$$\int_1^2 dQ \neq Q_2 - Q_1 = Q(x_2, y_2) - Q(x_1, y_1),$$

y por lo tanto dQ no es integrable o diferencial exacta.

Consideremos la ecuación de Pfaffian de dos variables

$$dQ = X(x, y) dx + Y(x, y) dy = 0, \quad (5.4)$$

nos conduce a

$$\frac{dy}{dx} = -\frac{X}{Y}, \quad (5.5)$$

que es una función conocida de (x, y) . Luego, la ecuación (5.4) define una dirección definitiva en cada punto del plano (x, y) . Entonces, la solución del problema consiste en un sistema de curvas en el plano (x, y) tal que en cualquier punto la tangente a la curva (en ese punto) tiene la dirección especificada por la ecuación (5.4).

De esta forma vemos que la solución de la ecuación (5.4) define una familia de curvas uni-paramétricas en el plano (x, y) . Esta solución la podemos escribir como

$$\sigma(x, y) = c,$$

donde c es una constante. Diferenciando esta expresión se encuentra que

$$d\sigma = \frac{\partial \sigma}{\partial x} dx + \frac{\partial \sigma}{\partial y} dy = 0$$

$$\frac{\partial \sigma}{\partial x} + \frac{\partial \sigma}{\partial y} \frac{dy}{dx} = 0,$$

entonces,

$$\frac{\partial \sigma}{\partial x} - \frac{\partial \sigma}{\partial y} \frac{X}{Y} = 0,$$

así tenemos que,

$$Y \frac{\partial \sigma}{\partial x} = X \frac{\partial \sigma}{\partial y} = \frac{XY}{\tau}, \quad (5.6)$$

donde τ es un *factor integrante*. Luego,

$$X = \tau \frac{\partial \sigma}{\partial x}, \quad Y = \tau \frac{\partial \sigma}{\partial y}. \quad (5.7)$$

Insertando esto en la ecuación de Pfaffian (5.4), obtenemos

$$dQ = \tau \frac{\partial \sigma}{\partial x} dx + \tau \frac{\partial \sigma}{\partial y} dy = \tau \left(\frac{\partial \sigma}{\partial x} dx + \frac{\partial \sigma}{\partial y} dy \right) = \tau d\sigma,$$

o bien,

$$d\sigma = \frac{dQ}{\tau}, \quad (5.8)$$

es decir, si dividimos la ecuación (5.4) por τ obtenemos una diferencial exacta.

Como resultado matemático importante, *una forma de Pfaffian de dos variables siempre admite la existencia de un factor integrante.*

Si reemplazamos σ por una función de σ , digamos $S[\sigma(x, y)]$, entonces

$$S[\sigma(x, y)] = C,$$

donde C es una constante. Entonces,

$$dS = \frac{dS}{d\sigma} d\sigma = \frac{dS}{d\sigma} \frac{dQ}{\tau} = \frac{dQ}{T(x, y)},$$

de donde

$$T(x, y) = \tau(x, y) \frac{d\sigma}{dS}, \quad (5.9)$$

y de esta forma, T también es un factor integrante.

Como conclusión, *si una forma de Pfaffian admite un factor integrante, entonces deberá admitir un número infinito de ellos.* Este es un resultado que es válido para más de dos variables.

Veamos la forma de Pfaffian de tres variables

$$dQ = X(x, y, z) dx + Y(x, y, z) dy + Z(x, y, z) dz, \quad (5.10)$$

el cual podría ser, por ejemplo, un sistema de dos cuerpos encerrados en un mismo compartimento adiabático pero separados por paredes diatérmicas. En ese caso tenemos que

$$dQ = dQ_1 + dQ_2 = dU_1 + P_1 dV_1 + P_2 dV_2 = dU + P_1 dV_1 + P_2 dV_2.$$

Si el sistema se encuentra en contacto térmico podemos usar la temperatura empírica común

$$\theta(V_1, P_1) = \theta(V_2, P_2) \equiv \theta,$$

y así

$$dQ = \left(\frac{\partial U_1}{\partial V_1} + P_1 \right) dV_1 + \left(\frac{\partial U_2}{\partial V_2} + P_2 \right) dV_2 + \left(\frac{\partial U_1}{\partial \theta} + \frac{\partial U_2}{\partial \theta} \right) d\theta = 0. \quad (5.11)$$

Ahora, la razón $dx : dy : dz$ define una dirección en el espacio (x, y, z) , de manera que las soluciones representan planos tangentes en cada punto del espacio.

Debemos tener en cuenta que dQ no es una diferencial exacta. Si lo fuese podríamos escribir

$$dQ = d\sigma(x, y, z) = \frac{\partial \sigma}{\partial x} dx + \frac{\partial \sigma}{\partial y} dy + \frac{\partial \sigma}{\partial z} dz,$$

a partir de lo cual podríamos comparar

$$X = \frac{\partial \sigma}{\partial x}, \quad Y = \frac{\partial \sigma}{\partial y}, \quad Z = \frac{\partial \sigma}{\partial z},$$

o bien,

$$\frac{\partial Y}{\partial z} = \frac{\partial Z}{\partial y}; \quad \frac{\partial Z}{\partial x} = \frac{\partial X}{\partial z}; \quad \frac{\partial X}{\partial y} = \frac{\partial Y}{\partial x}. \quad (5.12)$$

En este punto nos debemos preguntar, ¿admite la forma de Pfaffian resultante un factor integrante?, es decir, ¿podemos encontrar que

$$\frac{dQ}{\tau(x, y, z)} = d\sigma = \sum_{i=1}^3 \left(\frac{\partial \sigma}{\partial x_i} \right) dx_i?$$

En general, para tres o más variables, las formas de Pfaffian no admiten factor integrante, excepto bajo ciertas circunstancias, como lo son las leyes de la termodinámica. Entonces, podemos clasificar las formas de Pfaffian de dos maneras: admiten o no factor integrante.

Por ejemplo en dos variable, en cada punto del plano (x, y) pasa una y sólo una curva de la familia $\sigma(x, y) = c$. Entonces, en un punto dado no podemos acceder a otros puntos vecinos próximos por medio de las curvas que satisfacen la ecuación de Pfaffian.

Diremos que *no todos los puntos cercanos son accesibles desde un punto dado*. Lo mismo ocurre con tres variables (o más): todas las adiabáticas viven en una u otra de las familias de superficies $\sigma(x, y, z) = c$, de manera que no todos los puntos vecinos son accesibles desde un punto dado. Luego, todas las superficies que forman una familia de superficies 1-paramétricas $\sigma(x, y, z) = c$, satisfacen $d\sigma = 0$, y así $dQ = 0$.

Entonces, podemos escribir

$$dQ = \tau(x, y, z) d\sigma, \quad (5.13)$$

donde

$$\tau = \frac{X}{\frac{\partial \sigma}{\partial x}} = \frac{Y}{\frac{\partial \sigma}{\partial y}} = \frac{Z}{\frac{\partial \sigma}{\partial z}}. \quad (5.14)$$

5.5. Teorema de Carathéodory

Si la forma de Pfaffian (5.10)

$$dQ = X(x, y, z) dx + Y(x, y, z) dy + Z(x, y, z) dz,$$

tiene la propiedad de que en cada punto arbitrariamente cercano a un punto P existen puntos inaccesibles, es decir, puntos que no pueden ser conectados a P a lo largo de curvas que satisfacen la ecuación $dQ = 0$, entonces la forma de Pfaffian deberá admitir un factor integrante.

Tenemos el siguiente corolario: *para una familia de superficies $\sigma(x, y, z) = \text{constante}$, también podemos escribir $S[\sigma(x, y, z)] = \text{constante}$, donde S es una función arbitraria, entonces*

$$dS = \frac{dS}{d\sigma} d\sigma = \frac{dS}{d\sigma} \frac{dQ}{\tau} = \frac{dQ}{T(x, y, z)},$$

o bien

$$T(x, y, z) = \tau(x, y, z) \frac{d\sigma}{dS} = \frac{X}{\frac{\partial S}{\partial x}} = \frac{Y}{\frac{\partial S}{\partial y}} = \frac{Z}{\frac{\partial S}{\partial z}}, \quad (5.15)$$

y de esta forma, T también es un factor integrante.

5.5.1. Principio de Carathéodory para la segunda ley de la termodinámica

Arbitrariamente cercano a un estado dado existen estados que no se pueden alcanzar desde un estado inicial por medio de procesos adiabáticos.

Ejemplo 5.1: Una ecuación de estado para la tensión superficial de un elemento de área dA , es dada por

$$\sigma = \sigma_0 \left(1 - \frac{T^2}{T_c^2} \right),$$

donde σ_0, T_c, n , son constantes empíricas positivas. La capacidad calorífica viene dada por

$$C(T, A) = C_0 T A,$$

1. Construya la forma de Pfaffian para este sistema.
2. Determine la variedad termodinámica; Grafique.

1. La forma de Pfaffian, es decir, la primera ley de la termodinámica, se escribe

$$dQ = C_0 T A dT - \sigma_0 \left(1 - \frac{T^2}{T_c^2} \right) dA.$$

O bien,

$$dQ = C_0 A \left(1 - \frac{T^2}{T_c^2} \right) \left(\frac{T dT}{1 - \frac{T^2}{T_c^2}} - \frac{\sigma_0 dA}{C_0 A} \right),$$

de manera que

$$\frac{dQ}{\tau(A, T)} = \frac{T dT}{1 - \frac{T^2}{T_c^2}} - \frac{\sigma_0 dA}{C_0 A} \equiv d\varsigma,$$

es una diferencial exacta, donde $\tau(A, T)$ es un factor integrante dado por

$$\tau(A, T) = C_0 A \left(1 - \frac{T^2}{T_c^2} \right)$$

2. La correspondiente ecuación de Pfaffian es

$$d\varsigma = \frac{T dT}{1 - \frac{T^2}{T_c^2}} - \frac{\sigma_0 dA}{C_0 A} = 0,$$

e integrando se obtiene

$$A^{2\xi} \left(1 - \frac{T^2}{T_c^2} \right) = c,$$

donde c es una constante de integración y $\xi = \sigma_0/(C_0 T_c^2)$.

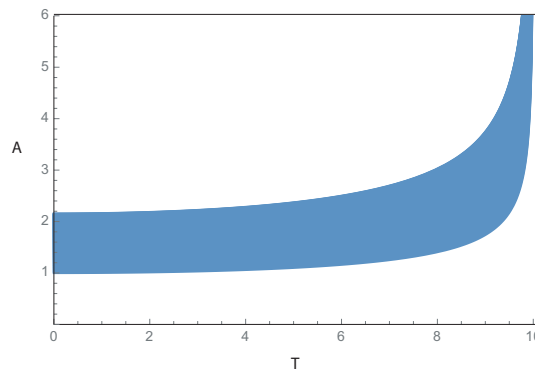


Figura 5.2: Esquema de la variedad termodinámica.

5.6. Ecuación fundamental de la Termodinámica

La entropía juega un rol importante tanto en la termodinámica de equilibrio como en la de no-equilibrio, y puede ser entendida como una medida del desorden. Como veremos más adelante, la entropía puede ser obtenida microscópicamente contando los estados del sistema. En un sistema aislado, la entropía es proporcional al logaritmo del número de estados disponibles en el sistema,

$$S = k_B \ln g,$$

donde g representa el peso estadístico del sistema. Así, por ejemplo, un sistema cuántico en un estado cuántico definitivo (estado puro) tiene entropía cero, sin embargo, si el mismo sistema tiene una probabilidad finita de estar en otro número de estado cuántico, la entropía será distinta de cero, y puede ser muy grande.

La entropía es una cantidad extensiva-aditiva, es decir, si un sistema está compuesto de un número finito de sub-sistemas, entonces la entropía del sistema completo será la suma de las entropías de los sub-sistemas. Esto puede ser expresado como

$$S(\lambda U, \lambda X, \{\lambda N_i\}) = \lambda S(U, X, \{N_i\}). \quad (5.16)$$

En palabras, la entropía es una función homogénea de primer orden en las variables extensivas del sistema. Si aumentamos todas las variables extensivas del sistema en un factor λ , entonces la entropía se incrementa en un factor λ .

El cambio diferencial en la entropía se relaciona con los cambios diferenciales de las variables de estado extensivas usando la primera y la segunda ley:

$$T dS \geq dQ = dU - Y dX - \sum_{j=1}^m \mu'_j dN'_j, \quad (5.17)$$

donde la igualdad se satisface para procesos reversibles, y la desigualdad se cumple en procesos espontáneos o irreversibles. Las ecuaciones (5.16) y (5.17) nos conducen a la ecuación fundamental de la Termodinámica. En efecto, tomemos la derivada de (5.16)–(5.17) con respecto a λ

$$\frac{d(\lambda S)}{d\lambda} = \left(\frac{\partial(\lambda S)}{\partial(\lambda U)} \right)_{N,X} \frac{d(\lambda U)}{d\lambda} + \left(\frac{\partial(\lambda S)}{\partial(\lambda X)} \right)_{U,N} \frac{d(\lambda X)}{d\lambda} + \left(\frac{\partial(\lambda S)}{\partial(\lambda N)} \right)_{X,U} \frac{d(\lambda N)}{d\lambda}, \quad (5.18)$$

pero, por ecuación (5.17), tenemos que

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{N,X} = \frac{1}{T}, \quad (5.19)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial X} \right)_{U,N} = -\frac{Y}{T}, \quad (5.20)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N_j} \right)_{X,U} = -\frac{\mu'_j}{T}, \quad (5.21)$$

las cuales son llamadas las ecuaciones de estado térmica, mecánica y química, respectivamente. Así, remplazando éstas últimas ecuaciones en la ecuación (5.18), obtenemos

$$S = \frac{U}{T} - \frac{Y X}{T} - \frac{1}{T} \sum_{j=1}^m \mu'_j N'_j,$$

ó bien,

$$T S = U - Y X - \sum_{j=1}^m \mu'_j N'_j. \quad (5.22)$$

Esta es la llamada *Ecuación Fundamental de la Termodinámica* (Ecuación de Euler), ya que contiene toda la información termodinámica posible sobre el sistema termodinámico. Diferenciemos (5.22):

$$T dS + S dT = dU - X dY - Y dX - \sum_{j=1}^m \mu'_j dN'_j - \sum_{j=1}^m N'_j d\mu'_j, \quad (5.23)$$

de tal forma que restando este resultado con la ecuación (5.17), obtenemos

$$S dT + X dY + \sum_{j=1}^m N'_j d\mu'_j = 0. \quad (5.24)$$

Esta es la llamada ecuación de Gibbs–Duhem, y relaciona las diferenciales de las variables intensivas. Para un sistema monoatómico, las ecuaciones anteriores se simplifican algo si trabajamos con densidades. Consideremos, por ejemplo, la densidad molar. Para un solo componente, la ecuación fundamental se escribe como $T S = U - Y X - \mu n$, de manera que, definiendo las cantidades molares $s = S/n$, $u = U/n$, $x = X/n$, podemos escribir la ecuación fundamental molar de la Termodinámica:

$$T s = u - Y x - \mu, \quad (5.25)$$

y combinando la primera y segunda ley (para procesos reversibles):

$$T dS = dU - Y dX - \mu dn,$$

en virtud de (5.16), podemos escribir esta última relación como

$$\begin{aligned} T d(S/n) &= d(U/n) - Y d(X/n) - \mu d(n/n) \\ T d(s) &= d(u) - Y d(x) - \mu d(1) \\ T ds &= du - Y dx. \end{aligned} \quad (5.26)$$

Lo anterior implica que

$$\left(\frac{\partial s}{\partial u} \right)_x = \frac{1}{T}, \quad (5.27)$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial x} \right)_u = -\frac{Y}{T}, \quad (5.28)$$

y la ecuación de Gibbs–Duhem se simplifica a

$$d\mu = -s dT - x dY, \quad (5.29)$$

lo que implica que $\mu = \mu(T, Y)$, es decir, el potencial químico es función de las variables intensivas, T e Y . Finalmente, notar también que

$$s = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_Y, \quad (5.30)$$

$$x = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial Y} \right)_T. \quad (5.31)$$

Ejemplo 5.2: La entropía de n moles de un gas ideal viene dada por la ecuación de Sackur-Tetrode

$$S = \frac{5}{2}nR + nR \ln \left[\left(\frac{n_0}{n} \right) \left(\frac{V}{V_0} \right) \left(\frac{T}{T_0} \right)^{\frac{3}{2}} \right],$$

donde n_0, V_0, T_0 , son constantes positivas.

1. Determine la energía interna.
2. Determine el potencial químico.
3. Escriba la ecuación fundamental y muestre que esta es una función homogénea de grado uno en la variables de estado extensivas.

Antes de comenzar, es importante notar que los cálculos se simplifican si trabajamos con densidades. Así, la entropía molar es $s = (5/2)R + R \ln \left[(v/v_0) (T/T_0)^{\frac{3}{2}} \right]$, y la ecuación de estado mecánica $pv = RT$.

1. Combinando la primera y la segunda ley tenemos $du = Tds - Pdv$. Notemos también que $ds = (\partial s / \partial T)_v dT + (\partial s / \partial v)_T dv$, entonces

$$du = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v + \left[T \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T - P \right] dv = \frac{3}{2}RdT,$$

ya que $(\partial s / \partial T)_v = 3R/2T$ y $(\partial s / \partial v)_T = R/v$. De esta forma, la energía interna molar es $u = \frac{3}{2}RT + u_0$, donde u_0 es una constante, de manera que la energía interna total es

$$U = nu = \frac{3}{2}nRT + U_0,$$

donde $U_0 = nu_0$.

2. Escribamos la entropía en términos de la presión en vez del volumen. Desde la ecuación de estado, $v = (RT/P)$ y $v_0 = (RT_0/P_0)$. De esta forma $s = (5/2)R + R \ln \left[(P_0/P) (T/T_0)^{\frac{5}{2}} \right]$. A partir de la ecuación de Gibbs-Duhem, $(\partial \mu / \partial T)_P = -s = -(5/2)R - R \ln \left[(P_0/P) (T/T_0)^{\frac{5}{2}} \right]$ y $(\partial \mu / \partial P)_T = v = RT/P$. Integrando obtenemos

$$\mu = -RT \ln \left[\frac{P_0}{P} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{5/2} \right].$$

3. Escribamos la entropía en términos de la energía interna, volumen y número de moles. Obtenemos

$$S = \frac{5}{2}nR + nR \ln \left[\left(\frac{n_0}{n} \right)^{5/2} \left(\frac{V}{V_0} \right) \left(\frac{U}{U_0} \right)^{\frac{3}{2}} \right],$$

que corresponde a la ecuación fundamental para un gas ideal monoatómico, y claramente es una función homogénea de grado uno en las variables extensivas del sistema.

Capítulo 6

Potenciales Termodinámicos

En los sistemas mecánicos conservativos, tal como un resorte o una masa cayendo en un campo gravitacional, el trabajo se puede almacenar en forma de energía potencial para luego ser retribuido. Bajo ciertas circunstancias ocurre lo mismo en los sistemas termodinámicos. Podemos almacenar energía en un sistema termodinámico realizando trabajo sobre él a través de un proceso reversible, y eventualmente podemos restituir la energía en forma de trabajo. La energía que es almacenada y restituida en forma de trabajo es llamada *energía libre*, y en termodinámica existen muchas formas de ellas en virtud de las combinaciones de las ligaduras.

Vamos a discutir las cinco formas más comunes de ellas: energía interna U , entalpía H , energía libre de Helmholtz A , energía libre de Gibbs G , y el gran potencial Ω . Estas cantidades juegan un rol análogo a la de la energía potencial de un resorte, y por esta razón también son llamados *potenciales termodinámicos*.

6.1. Energía Interna U

De ecuación (5.22), la ecuación fundamental para la energía interna es

$$U = T S + Y X + \sum_{j=1}^m \mu'_j N'_j, \quad (6.1)$$

donde las variables intensivas T , Y , μ'_j son consideradas funciones de S , X , N'_j . De ecuación (5.17), la diferencial total de la energía interna es

$$dU \leq T dS + Y dX + \sum_{j=1}^m \mu'_j dN'_j, \quad (6.2)$$

donde la igualdad se obtiene para procesos reversibles. A partir de la ecuación (6.2) se tiene que

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{X, N_j}, \quad (6.3)$$

$$Y = \left(\frac{\partial U}{\partial X} \right)_{N_j, S}, \quad (6.4)$$

$$\mu'_j = \left(\frac{\partial U}{\partial N'_j} \right)_{S, X}. \quad (6.5)$$

Además, ya que dU es una diferencial exacta, entonces

$$\left[\frac{\partial}{\partial X} \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{X, N_j} \right]_{S, N_j} = \left[\frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial U}{\partial X} \right)_{S, N_j} \right]_{X, N_j}. \quad (6.6)$$

Así, utilizando las ecuaciones (6.3), (6.4) en la ecuación (6.6), obtenemos

$$\left(\frac{\partial T}{\partial X}\right)_{S, N_j} = \left(\frac{\partial Y}{\partial S}\right)_{X, N_j}. \quad (6.7)$$

Del mismo modo, podemos obtener tres relaciones más como la relación anterior:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial N_j}\right)_{S, X, N_{i \neq j}} = \left(\frac{\partial \mu'_j}{\partial S}\right)_{X, N_j}, \quad (6.8)$$

$$\left(\frac{\partial Y}{\partial N_j}\right)_{S, X, N_{i \neq j}} = \left(\frac{\partial \mu'_j}{\partial X}\right)_{S, N_j}, \quad (6.9)$$

$$\left(\frac{\partial \mu'_j}{\partial N_i}\right)_{S, X, N_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial \mu'_i}{\partial N_j}\right)_{S, X, N_{i \neq j}}. \quad (6.10)$$

Las relaciones (6.7)–(6.10) resultan ser muy importantes, y son conocidas como las *relaciones de Maxwell*.

Para una sustancia de un solo componente ($j = 1$), las relaciones de Maxwell se pueden simplificar si trabajamos con densidades. Sea $u = U/n$ la energía interna molar, entonces la ecuación fundamental puede ser escrita como $u = T s + Y x + \mu$, donde s es la entropía molar, y x es una densidad molar. Así,

$$\left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_x = T, \quad (6.11)$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_s = Y, \quad (6.12)$$

y las relaciones de Maxwell se reducen a

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_s = \left(\frac{\partial Y}{\partial s}\right)_x. \quad (6.13)$$

La energía interna es un potencial termodinámico ó energía libre, ya que para procesos llevados a cabo de forma reversible en un sistema cerrado y aislado para X y $\{N_j\}$ fijos, el cambio en la energía interna es igual a la cantidad máxima de trabajo que puede hacer (ó hacerse sobre) el sistema. Analicemos la Fig.6.1. La primera ley puede ser escrita como

$$\Delta U = \Delta Q - \Delta W, \quad (6.14)$$

donde ΔU es el cambio en la energía interna del gas, ΔQ es el flujo de calor a través de los muros ($\Delta Q = 0$ para muros adiabáticos), mientras que el trabajo ΔW puede ser dividido en dos partes: $\int p dV$ correspondiente al trabajo realizado debido al cambio en las dimensiones de la caja; y ΔW_{libre} , que corresponde al trabajo realizado por el gas para subir la masa. De esta forma podemos escribir

$$\Delta W = \int p dV + \Delta W_{libre}. \quad (6.15)$$

En un proceso reversible, $\Delta Q = \int T dS = 0$, $\Delta V = 0$, y $\Delta N_j = 0$, entonces

$$(\Delta U)_{S, V, \{N_j\}} = -\Delta W_{libre}, \quad (6.16)$$

y así podemos enunciar que *en un proceso reversible a S , V y $\{N_j\}$ constantes, el trabajo puede ser almacenado en forma de energía interna y puede ser recuperado completamente*. Bajo estas condiciones, la energía interna se comporta como energía potencial.

En un proceso irreversible, como lo sería si dejamos fluir calor a través de los muros, la combinación de la primera con la segunda ley para procesos espontáneos toma la forma

$$\int dU = \Delta U < \int T dS - \int p dV - \Delta W_{libre} + \sum_j \int \mu'_j dN'_j, \quad (6.17)$$

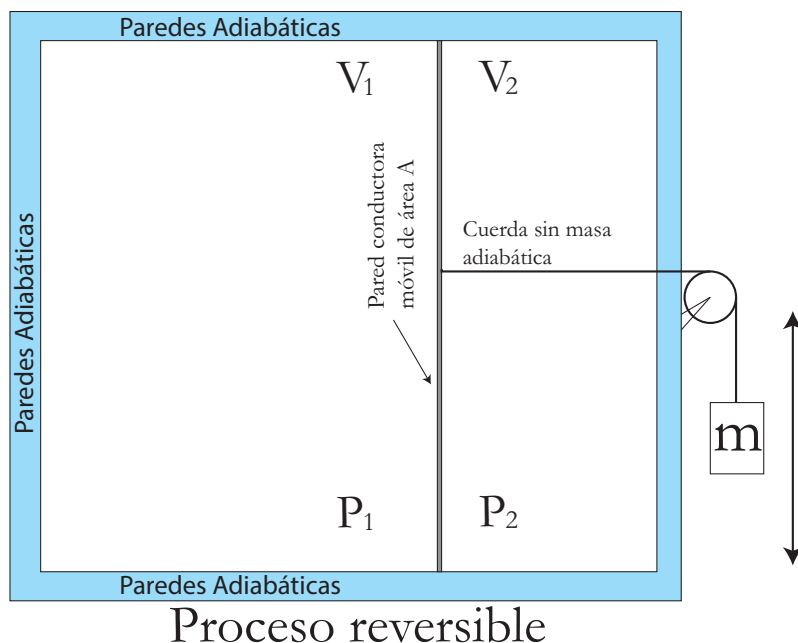


Figura 6.1: Esquema para estudiar la energía interna y el trabajo en un proceso reversible. Sistema de volumen V con dos subsistemas V_1 y V_2 , tal que $V = V_1 + V_2 = \text{fijo}$. Si $p_1 A + mg > p_2 A$, el trabajo es realizado por la masa m sobre el sistema; si $p_1 A + mg < p_2 A$, el trabajo lo realiza el sistema sobre la masa m .

donde las integrales son tomadas sobre caminos reversibles entre los estados iniciales y finales, y no por el camino espontáneo. E puede realizar trabajo sobre el gas espontáneamente dejando caer la masa rápidamente. Entonces, parte del trabajo va a remover el gas. Para que el proceso sea isentrópico, algo de calor debe salir ya que $\Delta Q < \int T dS = 0$. Así, para procesos espontáneos

$$(\Delta U)_{S,V,\{N_j\}} < -\Delta W_{\text{libre}}, \quad (6.18)$$

es decir, no todo el trabajo es convertido en energía interna y reconvertido nuevamente. Notar que en este proceso la entropía del universo ha crecido ya que se ha añadido calor al medio circundante. Para procesos que involucran las variables mecánicas X e Y , podemos escribir las ecuaciones (6.16) y (6.18) en la forma

$$(\Delta U)_{S,X,\{N_j\}} \leq (-\Delta W_{\text{libre}}), \quad (6.19)$$

donde ΔW_{libre} es cualquier otro trabajo hecho por el sistema que no sea el requerido para cambiar X . Para procesos reversibles a S , X , $\{N_j\}$ constantes, el trabajo puede ser almacenado como energía interna y puede ser reconvertido completamente.

Si un ocurre un proceso en el cual no hay trabajo hecho por ó sobre el sistema, entonces la ecuación (6.19) se convierte en

$$(\Delta U)_{S,X,\{N_j\}} \leq 0, \quad (6.20)$$

y la energía, o bien no cambia (proceso reversible), o decrece (proceso espontáneo). Ya que un sistema en equilibrio no puede cambiar su estado espontáneamente, vemos que *un estado de equilibrio con S , X , y $\{N_j\}$ fijos, es un estado de mínima energía interna.*

6.2. Entalpía H

La energía interna es el potencial que conviene usar para estudiar procesos en los cuales S , X , $\{N_j\}$ son constantes. Cuando el proceso ocurre con S , Y , $\{N_j\}$ constantes, es conveniente usar la entalpía H .

Esta función tiene mucha utilidad para sistemas que son termodinámicamente aislados y cerrados, pero acoplados mecánicamente al mundo exterior. Se obtiene sumando a la energía interna una energía adicional debida al acoplamiento mecánico:

$$H \equiv U - Y X = S T + \sum_j \mu'_j N'_j. \quad (6.21)$$

Notar que la adición del término $-Y X$ tiene el efecto de cambiar las variables independientes $(S, X, \{N_j\}) \rightarrow (S, Y, \{N'_j\})$, lo que corresponde a una transformación de Legendre. Consideremos la diferencial de la ecuación (6.21):

$$dH = dU - X dY - Y dX \leq T dS + Y dX + \sum_j \mu'_j dN'_j - X dY - Y dX$$

o bien,

$$dH \leq T dS - X dY + \sum_j \mu'_j dN'_j, \quad (6.22)$$

lo cual implica que

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_{Y, \{N'_j\}} = T, \quad (6.23)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial Y} \right)_{S, \{N'_j\}} = -X, \quad (6.24)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial N'_j} \right)_{S, Y, \{N'_{i \neq j}\}} = \mu'_j. \quad (6.25)$$

Ya que dH es diferencial exacta, es directo encontrar el nuevo conjunto de relaciones de Maxwell:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial Y} \right)_{S, \{N'_j\}} = - \left(\frac{\partial X}{\partial S} \right)_{Y, \{N'_j\}}, \quad (6.26)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial N'_j} \right)_{S, Y, \{N'_{i \neq j}\}} = \left(\frac{\partial \mu'_j}{\partial S} \right)_{Y, \{N'_j\}}, \quad (6.27)$$

$$\left(\frac{\partial X}{\partial N'_j} \right)_{S, Y, \{N'_{i \neq j}\}} = - \left(\frac{\partial \mu'_j}{\partial Y} \right)_{S, \{N'_j\}}, \quad (6.28)$$

$$\left(\frac{\partial \mu'_j}{\partial N'_i} \right)_{S, Y, \{N'_{i \neq i}\}} = \left(\frac{\partial \mu'_i}{\partial N'_j} \right)_{S, Y, \{N'_{i \neq j}\}}. \quad (6.29)$$

Cuando tenemos un solo tipo de partículas (o moléculas), las relaciones de Maxwell (6.26)–(6.29) se simplifican si trabajamos con densidades. Sea $h = H/n$ la entalpía molar, de tal forma que la ecuación fundamental para la entalpía es

$$h = u - Y x = s T + u, \quad (6.30)$$

y su diferencial resulta ser $dh = T ds - x dY$. De aquí reconocemos que

$$\left(\frac{\partial h}{\partial s} \right)_Y = T, \quad (6.31)$$

$$\left(\frac{\partial h}{\partial Y} \right)_s = -x, \quad (6.32)$$

y de esta forma, las relaciones de Maxwell se reducen a

$$\left(\frac{\partial T}{\partial Y}\right)_s = -\left(\frac{\partial x}{\partial s}\right)_Y \quad (6.33)$$

Ejemplo 6.1: Calcular la entalpía para n moles de un gas ideal monoatómico, y exprese su resultado en términos de sus variables naturales. La ecuación de estado mecánica es

$$pV = nRT, \quad (6.34)$$

y la entropía es

$$S = \frac{5}{2}nR + nR \ln \left[\left(\frac{n_0}{n}\right) \left(\frac{V}{V_0}\right) \left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{3}{2}} \right]. \quad (6.35)$$

Escribamos la entropía molar en términos de la presión y la temperatura: $s = \frac{5}{2}R + R \ln[(P_0/P)(T/T_0)^{5/2}]$. También, notemos que para $T = T_0$ y $P = P_0$, se tiene $s = s_0 = 5R/2$. Ya que $dh = Tds + vdP$, tenemos

$$\left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_P = T = T_0 \left(\frac{P}{P_0}\right)^{2/5} e^{(s-s_0)/s_0},$$

y

$$\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_s = \frac{RT}{P}.$$

Integrando se obtiene

$$h = \frac{5}{2}RT_0 \left(\frac{P}{P_0}\right)^{2/5} e^{(s-s_0)/s_0} = \frac{5}{2}RT.$$

Este resultado puede ser comprobado fácilmente a partir de la ecuación fundamental usando $h = u + Pv$ junto con $u = \frac{3}{2}RT$, de esta manera $h = \frac{5}{2}RT$, y $H = \frac{5}{2}nRT$.

Para un sistema YXT , la entalpía es un potencial termodinámico para procesos llevados a cabo a Y constante. La discusión para la entalpía es completamente análogo al de la energía interna, excepto que ahora permitimos variar la variable extensiva X , manteniendo el sistema con Y constante. De esta forma, tenemos que

$$(\Delta H) \leq \int T dS - \int X dY - \Delta W_{libre} + \sum_j \int \mu'_j dN'_j, \quad (6.36)$$

y por lo tanto

$$(\Delta H)_{S,Y,\{N_j\}} \leq (-\Delta W_{libre}). \quad (6.37)$$

Esto nos permite concluir que *para procesos reversibles a $S, Y, \{N_j\}$ constantes, el trabajo puede ser almacenado como entalpía, y puede ser recuperado completamente*. Notemos que si en un proceso que tiene lugar a $S, Y, \{N_j\}$ constantes no hay trabajo realizado por o sobre el sistema, entonces

$$(\Delta H)_{S,Y,\{N_j\}} \leq 0. \quad (6.38)$$

Ya que un estado de equilibrio no puede cambiar espontáneamente, encontramos que *el estado de equilibrio con $S, Y, \{N_j\}$ fijos es un estado de mínima entalpía*.

6.3. Energía libre de Helmholtz A

Para procesos llevados a $T, X, \{N_j\}$ constantes, la energía libre de Helmholtz A corresponde a un potencial termodinámico. Este potencial es útil para sistemas cerrados y térmicamente acoplados al mundo exterior, pero mecánicamente aislados (a X constante). Se obtiene sumando a la energía interna una energía debido al acoplamiento termal

$$A = U - TS = YX + \sum_j \mu'_j N'_j \quad (6.39)$$

Notar que la adición del término $-TS$ tiene el efecto de cambiar las variables independientes $(S, X, \{N_j\}) \rightarrow (T, X, \{N_j\})$, lo que corresponde a otra transformación de Legendre. Diferenciando (6.39), y considerando la primera y segunda ley combinadas, tenemos que

$$dA = dU - T dS - S dT \leq T dS + Y dX + \sum_j \mu'_j dN'_j - T dS - S dT$$

o bien,

$$dA \leq -S dT + Y dX + \sum_j \mu'_j dN'_j, \quad (6.40)$$

lo cual implica que

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{X, \{N_j\}} = -S, \quad (6.41)$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial X} \right)_{T, \{N'_j\}} = Y, \quad (6.42)$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial N'_j} \right)_{T, X, \{N'_{i \neq j}\}} = \mu'_j. \quad (6.43)$$

A partir de estas ecuaciones obtenemos el nuevo conjunto de relaciones de Maxwell

$$\left(\frac{\partial S}{\partial X} \right)_{T, \{N'_j\}} = - \left(\frac{\partial Y}{\partial T} \right)_{X, \{N'_j\}}, \quad (6.44)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N'_j} \right)_{T, X, \{N'_{i \neq j}\}} = - \left(\frac{\partial \mu'_j}{\partial T} \right)_{X, \{N'_j\}}, \quad (6.45)$$

$$\left(\frac{\partial Y}{\partial N'_j} \right)_{T, X, \{N'_{i \neq j}\}} = \left(\frac{\partial \mu'_j}{\partial X} \right)_{T, \{N'_j\}}, \quad (6.46)$$

$$\left(\frac{\partial \mu'_j}{\partial N'_i} \right)_{T, X, \{N'_{i \neq i}\}} = \left(\frac{\partial \mu'_i}{\partial N'_j} \right)_{T, X, \{N'_{i \neq j}\}}. \quad (6.47)$$

En términos de densidades (sustancias monoatómicas), definimos la energía libre de Helmholtz molar $a = A/n$, y la ecuación fundamental es

$$a = u - sT = xY + \mu, \quad (6.48)$$

de manera que su diferencial molar es $da = -s dT + Y dx$, lo cual implica que

$$\left(\frac{\partial a}{\partial T} \right)_x = -s, \quad (6.49)$$

$$\left(\frac{\partial a}{\partial x} \right)_T = Y, \quad (6.50)$$

y las relaciones de Maxwell se simplifican a

$$\left(\frac{\partial s}{\partial x}\right)_T = -\left(\frac{\partial Y}{\partial T}\right)_x. \quad (6.51)$$

Ejemplo 6.2: Calcular la energía libre de Helmholtz para n moles de un gas ideal monoatómico, y exprese su resultado en términos de sus variables naturales. La ecuación de estado mecánica es

$$PV = nRT,$$

y la entropía es

$$S = \frac{5}{2}nR + nR \ln \left[\left(\frac{n_0}{n}\right) \left(\frac{V}{V_0}\right) \left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{3}{2}} \right].$$

Ya que $da = -sdT - Pdv$, tenemos

$$\left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_v = -s = -\frac{5}{2}R - R \ln \left[\frac{v}{v_0} \left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{3}{2}} \right],$$

y

$$\left(\frac{\partial a}{\partial v}\right)_T = -P = -\frac{RT}{v}.$$

Integrando se obtiene

$$a = -RT - RT \ln \left[\frac{v}{v_0} \left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{3}{2}} \right],$$

y

$$A = -nRT - nRT \ln \left[\frac{V}{V_0} \frac{n_0}{n} \left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{3}{2}} \right]$$

En sistema YXT , la energía libre de Helmholtz es un potencial termodinámico para procesos que ocurren a $T, X, \{N_j\}$ constantes. Para un cambio en el estado termodinámico del sistema, la ecuación (6.40) puede ser reescrita como

$$\Delta A \leq - \int SdT + \int YdX + \sum_j \int \mu'_j dN'_j - \Delta W_{libre}, \quad (6.52)$$

y con $T, X, \{N_j\}$ constantes, tenemos que

$$(\Delta A)_{T,X,\{N_j\}} \leq (-\Delta W_{libre}). \quad (6.53)$$

Así, concluimos que *para un proceso a $T, X, \{N_j\}$ constantes, el trabajo puede ser almacenado como energía libre de Helmholtz, y puede ser recuperada completamente.*

Si no hay trabajo realizado por ó sobre el sistema en un proceso a $T, X, \{N_j\}$ constantes, tenemos que

$$(\Delta A)_{T,X,\{N_j\}} \leq 0. \quad (6.54)$$

Así, *un estado de equilibrio con $T, X, \{N_j\}$ fijos, es un estado de mínima energía libre de Helmholtz.*

6.4. Energía libre de Gibbs G

Para procesos que ocurren a $T, Y, \{N_j\}$ constantes, la energía libre de Gibbs G corresponde a un potencial termodinámico. Tal proceso está térmicamente y mecánicamente acoplados al mundo ex-

terior. La energía libre de Gibbs G obtiene sumando a la energía interna ambos acoples:

$$G = U - TS - YX = \sum_j \mu'_j N'_j, \quad (6.55)$$

lo que corresponde a una transformación de Legendre $(S, X, \{N_j\}) \rightarrow (T, Y, \{N_j\})$. La diferencial de G , después de usar la primera y segunda ley combinadas, queda escrita como

$$dG \leq -S dT - X dY + \sum_j \mu'_j dN'_j, \quad (6.56)$$

de tal forma que

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{X, \{N_j\}} = -S, \quad (6.57)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial Y}\right)_{T, \{N'_j\}} = X, \quad (6.58)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial N'_j}\right)_{T, X, \{N'_{i \neq j}\}} = \mu'_j. \quad (6.59)$$

Las relaciones de Maxwell que se obtienen a partir de la energía libre de Gibbs son

$$\left(\frac{\partial S}{\partial Y}\right)_{T, \{N'_j\}} = -\left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_{Y, \{N'_j\}}, \quad (6.60)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N'_j}\right)_{T, Y, \{N'_{i \neq j}\}} = -\left(\frac{\partial \mu'_j}{\partial T}\right)_{Y, \{N'_j\}}, \quad (6.61)$$

$$\left(\frac{\partial X}{\partial N'_j}\right)_{T, Y, \{N'_{i \neq j}\}} = -\left(\frac{\partial \mu'_j}{\partial Y}\right)_{T, \{N'_j\}}, \quad (6.62)$$

$$\left(\frac{\partial \mu'_j}{\partial N'_i}\right)_{T, Y, \{N'_{j \neq i}\}} = \left(\frac{\partial \mu'_i}{\partial N'_j}\right)_{T, Y, \{N'_{i \neq j}\}}. \quad (6.63)$$

Para sustancia monoatómicas, definimos la energía libre de Gibbs molar $g = G/n$, de manera que la ecuación fundamental es

$$g = u - sT - xY = \mu, \quad (6.64)$$

y así su diferencial molar es $dg = -s dT - x dY$. A partir de estas relaciones, es directo mostrar que

$$\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_Y = -s, \quad (6.65)$$

$$\left(\frac{\partial g}{\partial Y}\right)_T = -x, \quad (6.66)$$

de manera que las relaciones de Maxwell se simplifican a

$$\left(\frac{\partial s}{\partial Y}\right)_T = \left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_Y. \quad (6.67)$$

Es importante notar que para una sustancia monoatómica, la energía libre de Gibbs molar es igual a su potencial químico, $g = \mu$. Además, para un proceso isotérmico e isobárico reversible $dg = 0$, y así $g = \text{constante}$. Este resultado es muy importante en procesos que involucran cambios de fase: la *sublimación*, *fusión* y *vaporización* pueden suponerse como procesos reversibles, y luego, en

tales procesos, la energía libre de Gibbs permanece constante. Entonces, la ecuación de la curva de fusión satisface $g'_{sol} = g''_{liq}$, para la curva de vaporización $g''_{liq} = g'''_{vap}$, mientras que para la curva de sublimación $g'_{sol} = g'''_{vap}$. En el punto triple se cumplen simultáneamente las ecuaciones $g'_{sol} = g''_{liq} = g'''_{vap}$.

En sistema YXT , energía libre de Gibbs es un potencial termodinámico para procesos reversibles que ocurren a $T, Y, \{N_j\}$ constantes. En efecto, integrando la ecuación (6.56) obtenemos que

$$\Delta G \leq - \int S dT + \int X dY + \sum_j \int \mu'_j dN'_j - \Delta W_{libre}, \quad (6.68)$$

y con $T, X, \{N_j\}$ constantes, tenemos que

$$(\Delta G)_{T, X, \{N_j\}} \leq (-\Delta W_{libre}). \quad (6.69)$$

Nuevamente, concluimos que *para un proceso a $T, Y, \{N_j\}$ constantes, el trabajo puede ser almacenado como energía libre de Gibbs, y puede ser recuperada completamente.*

Si en el proceso a $T, X, \{N_j\}$ constantes, no se realiza trabajo por ó sobre el sistema, la ecuación (6.69) nos indica que

$$(\Delta G)_{T, Y, \{N_j\}} \leq 0. \quad (6.70)$$

De esta forma, *un estado de equilibrio con $T, Y, \{N_j\}$ fijos, es un estado de mínima energía libre de Gibbs.*

Una importante característica de la energía libre de Gibbs se presenta en mezclas que están a T y P constantes, pues G resulta ser una función homogénea de primer orden del número de partículas oó número de moles, por lo que resulta conveniente introducir la energía libre de Gibbs parcial g_i , el volumen parcial v_i , la entropía parcial s_i , la entalpía parcial h_i para cada tipo de partículas. Por ejemplo, el potencial químico de la partículas tipo i es

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, \{n_{j \neq i}\}} = g_i, \quad (6.71)$$

lo que corresponde a la energía libre de Gibbs molar parcial. Así, la energía libre de Gibbs total puede ser obtenida mediante las relaciones

$$G = \sum_{i=1}^N n_i g_i = \sum_{i=1}^N n_i \mu_i = \sum_{i=1}^N n_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, \{n_{j \neq i}\}}. \quad (6.72)$$

El volumen molar parcial es

$$v_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, P, \{n_{j \neq i}\}}, \quad (6.73)$$

y por lo tanto, el volumen total puede calcularse mediante la fórmula

$$V = \sum_{i=1}^N n_i v_i = \sum_{i=1}^N n_i \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, P, \{n_{j \neq i}\}}. \quad (6.74)$$

La entropía molar parcial es

$$s_i = \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T, P, \{n_{j \neq i}\}}, \quad (6.75)$$

y la entropía total es

$$S = \sum_{i=1}^N n_i s_i = \sum_{i=1}^N n_i \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T, P, \{n_{j \neq i}\}}. \quad (6.76)$$

Finalmente, recordando que la entalpía es $H = G + TS$, y definiendo la entalpía molar parcial como

$$h_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T, P, \{n_{j \neq i}\}} = \mu_i + T s_i, \quad (6.77)$$

la entalpía total de la mezcla se puede calcular mediante la fórmula

$$H = \sum_{i=1}^N n_i h_i = \sum_{i=1}^N n_i \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T,P,\{n_{j \neq i}\}}. \quad (6.78)$$

6.5. Gran potencial ó Potencial de Landau Ω

Este potencial termodinámico, Ω , es muy útil en el estudio de sistemas cuánticos. Ésta es una energía potencial termodinámica para procesos que ocurren en sistemas abiertos donde el número de partículas puede variar, pero T, X, μ'_j son mantenidos fijos. El gran potencial se obtiene sumando a la energía interna términos debidos a los acoplamientos térmicos y químicos del sistema con el mundo exterior:

$$\Omega = U - TS - \sum_j \mu'_j N'_j = YX. \quad (6.79)$$

La transformación de Legendre en (6.79) tiene por efecto cambiar las variables independientes $(S, X, \{N_j\}) \rightarrow (T, Y, \{\mu_j\})$. Usando la primera y segunda ley combinadas, la diferencial de Ω puede ser escrita como

$$d\Omega \leq -S dT + Y dX - \sum_j \mu'_j dN'_j, \quad (6.80)$$

y así,

$$\left(\frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{X, \{N_j\}} = -S, \quad (6.81)$$

$$\left(\frac{\partial \Omega}{\partial X} \right)_{T, \{N'_j\}} = Y, \quad (6.82)$$

$$\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu'_j} \right)_{T, X, \{\mu'_{i \neq j}\}} = -N'_j. \quad (6.83)$$

Las relaciones de Maxwell que se obtienen a partir del gran potencial son

$$\left(\frac{\partial S}{\partial X} \right)_{T, \{\mu'_j\}} = - \left(\frac{\partial Y}{\partial T} \right)_{X, \{\mu'_j\}}, \quad (6.84)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \mu'_j} \right)_{T, X, \{\mu'_{i \neq j}\}} = \left(\frac{\partial N'_j}{\partial T} \right)_{Y, \{\mu_j\}}, \quad (6.85)$$

$$\left(\frac{\partial Y}{\partial \mu'_j} \right)_{T, X, \{\mu'_{i \neq j}\}} = - \left(\frac{\partial N'_j}{\partial X} \right)_{T, \{N'_j\}}, \quad (6.86)$$

$$\left(\frac{\partial N'_j}{\partial \mu'_i} \right)_{T, Y, \{\mu'_{i \neq i}\}} = \left(\frac{\partial N'_i}{\partial \mu'_j} \right)_{T, Y, \{\mu'_{i \neq j}\}}. \quad (6.87)$$

Para cambios en el estado termodinámico de un sistema, la variación del potencial de Landau Ω puede ser escrito como

$$\Delta\Omega \leq - \int S dT + \int Y dX - \sum_j \int N'_j d\mu'_j - \Delta W_{libre}, \quad (6.88)$$

tal que si $T, X, \{\mu_j\}$ son mantenidos fijos, tenemos que

$$(\Delta\Omega)_{T, X, \{\mu_j\}} \leq (-\Delta W_{libre}). \quad (6.89)$$

Así, concluimos que *para un proceso a $T, X, \{\mu_j\}$ constantes, el trabajo puede ser almacenado como energía libre de Landau, y puede ser recuperada completamente.*

En un proceso que ocurre a $T, X, \{\mu_j\}$ constantes donde no se realiza trabajo por ó sobre el sistema, la ecuación (6.69) nos indica que

$$(\Delta\Omega)_{T,X,\{\mu_j\}} \leq 0. \quad (6.90)$$

De esta forma, *un estado de equilibrio con $T, X, \{\mu_j\}$ fijos, es un estado de mínima energía libre de Landau.*

Es importante notar que si conocemos uno de los potenciales en forma explícita en términos de sus variables naturales, entonces tenemos toda la información del sistema y podemos, así, calcular cualquier parámetro. Por ejemplo, si conocemos $A = A(T, V)$, entonces $dA = -SdT - PdV$. De aquí las ecuaciones (6.41) y (6.42), con el número de partículas fijo,

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

Ahora, por definición $A = U - TS$, lo cual implica que la energía interna la podemos determinar a partir de $U = A + TS$, o bien

$$\begin{aligned} U &= A - T \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -T^2 \left[-\frac{A}{T^2} + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V \right], \\ \Rightarrow U &= -T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{A}{T} \right) \right]_V. \end{aligned} \quad (6.91)$$

Esta relación es conocida como la *ecuación de Gibbs-Helmholtz*.

La entalpía se calcula a partir de $H = U + PV = A + TS + PV$, con lo cual tenemos

$$H = A - T \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V - V \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T. \quad (6.92)$$

Para la energía libre de Gibbs partimos de $G = A + PV$, o bien

$$\begin{aligned} G &= A - V \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -V^2 \left[-\frac{A}{V^2} + \frac{1}{V} \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T \right] \\ \Rightarrow G &= -V^2 \left[\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{A}{V} \right) \right]_T. \end{aligned} \quad (6.93)$$

Ejemplo 6.3: Dada la energía libre de Helmholtz para n moles de un gas ideal monoatómico,

$$A = -nRT - nRT \ln \left[\frac{V}{V_0} \frac{n_0}{n} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \right],$$

determine todas las cantidades termodinámicas.

Ya que $da = -sdT - PdV$, tenemos para la entropía (molar)

$$s = - \left(\frac{\partial a}{\partial T} \right)_v = \frac{5}{2}R + R \ln \left[\frac{v}{v_0} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \right],$$

La energía interna (molar)

$$u = -T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{a}{T} \right) \right]_v = \frac{3}{2}RT.$$

Para la presión tenemos

$$P = - \left(\frac{\partial a}{\partial v} \right)_T = \frac{RT}{v},$$

La entalpía

$$h = u + Pv = \frac{5}{2}RT,$$

y la energía libre de Gibbs

$$g = a + Pv = -RT \ln \left[\left(\frac{v}{v_0} \right) \left(\frac{T}{T_0} \right)^{\frac{3}{2}} \right].$$

6.6. Condición general para el equilibrio térmico

Supongamos que un sistema Σ interactúa con su entorno. Entonces, si entra calor, el cambio de entropía se relaciona con el flujo de calor por medio de

$$dQ \leq T_0 dS,$$

donde T_0 es la temperatura del entorno, y la igualdad se satisface para procesos reversibles. Si el entorno ejerce una presión P_0 y es la única fuente de trabajo, entonces $dW = -P_0 dV$, con lo cual $dU \leq T_0 dS - P_0 dV$, y así definimos una nueva cantidad por medio de la diferencial

$$d\mathcal{A} \equiv dU - T_0 dS + P_0 dV \leq 0, \quad (6.94)$$

o bien

$$\mathcal{A} = U + P_0 V - T_0 S, \quad (6.95)$$

llamada la *disponibilidad* del sistema. Debemos notar que tanto T_0 como P_0 están referidos al entorno y pueden ser diferentes a los parámetros del sistema Σ . Por otro lado, la ecuación (6.94) expresa el hecho de que en cualquier cambio natural, la disponibilidad del sistema nunca aumenta. Entonces, para un sistema en dicho entorno, la condición para el equilibrio térmico es que la disponibilidad sea mínima. Luego,

$$d\mathcal{A} = dU - T_0 dS + P_0 dV = 0, \quad (6.96)$$

para todos los posibles desplazamientos desde el equilibrio. \mathcal{A} se llama disponibilidad ya que nos entrega una medida de la máxima cantidad de trabajo que se puede extraer de un sistema en dicho entorno.

En un cambio de estado dado, la mayor cantidad de trabajo que se puede extraer será en un cambio reversible. Para un cambio infinitesimal $dU = TdS - PdV$, y

$$d\mathcal{A} = (T - T_0)dS - (P - P_0)dV.$$

Supongamos ahora que operamos un motor entre el sistema y el entorno de manera que la entropía del sistema cambia. Pero, ya que el proceso es reversible, la entropía del universo es constante y el trabajo realizado por el motor es

$$dW_M = -(\bar{d}Q + dQ_0) = -(T - T_0)dS,$$

el cual resulta ser el máximo trabajo que se puede obtener desde el sistema en un cambio entrópico. La cantidad $(P - P_0)dV$ es el trabajo mecánico neto realizado sobre el pistón. Siempre y cuando $T \neq T_0$ y $P \neq P_0$ podremos seguir extrayendo trabajo y reducir el valor de la disponibilidad. Luego, $\mathcal{A} - \mathcal{A}_{min}$ es la cantidad máxima de trabajo que se puede extraer de dicho entorno.

La condición general para el equilibrio, es decir, que la disponibilidad sea mínima se reduce bastante en ciertos casos particulares.

1. Sistema isocórico termalmente aislado ($dV = 0$). Ya que, en general, el sistema está aislado, $T \neq T_0$, entonces

$$d\mathcal{A} = (T - T_0)dS = 0,$$

de donde tenemos que $dS = 0$ (S será, por supuesto, un máximo). Además, $dV = 0$, de manera que P no queda directamente definido. Con esto, $d\mathcal{A} = dU = 0$, y así, el conjunto de condiciones apropiadas para el sistema es

$$dS = 0, \quad dV = 0, \quad dU = 0.$$

2. Sistema isobárico termalmente aislado ($dP = 0$). De nuevo, $T \neq T_0$ implica que $dS = 0$. Ya que el volumen puede cambiar se requiere que $P = P_0$, de manera que $dP = 0$. Con esto tenemos que

$$d\mathcal{A} = dU + PdV = dH = 0,$$

ya que P es constante. Las condiciones apropiadas de este sistema son

$$dS = 0, \quad dP = 0, \quad dH = 0.$$

3. Sistema isocórico sin aislamiento térmico ($dV = 0$). La entropía puede cambiar, entonces $T = T_0$ o $dT = 0$. También $dV = 0$, y P no puede ser establecido. Así,

$$d\mathcal{A} = dU - TdS = dA = 0,$$

con T constante. Luego, las condiciones apropiadas para este sistema son

$$dT = 0, \quad dV = 0, \quad dA = 0.$$

4. Sistema isobárico sin aislamiento térmico ($dP = 0$). Como en (3) tenemos $dT = 0$ y así $T = T_0$. Como en (2), ya que el volumen puede cambiar, $P = P_0$ y $dP = 0$. Luego,

$$d\mathcal{A} = dU - TdS + PdV = dG = 0,$$

con T y P constantes. De esta manera, las condiciones apropiadas para este sistema son

$$dT = 0, \quad dP = 0, \quad dG = 0.$$

Resumiendo, el conjunto de cuatro condiciones para el equilibrio son dadas en la tabla adjunta:

$dS = 0$	$dV = 0$	$dU = 0$
$dS = 0$	$dP = 0$	$dH = 0$
$dT = 0$	$dV = 0$	$dA = 0$
$dT = 0$	$dP = 0$	$dG = 0$

en la cual los potenciales aparecen con sus variables propias. La naturaleza extrema que implican las relaciones de la tabla son fácilmente identificadas con referencia a (6.94). Por ejemplo, si consideramos la tercera condición, A es definida por $A = U - TS$, de manera que

$$d\mathcal{A} = dU - T_0dS + P_0dV = dA + (T - T_0)dS + SdT + P_0dV.$$

Capítulo 7

Cambios de fase

Fase, en termodinámica, es una cantidad de materia química y físicamente uniforme u homogénea que puede separarse mecánicamente de una mezcla no homogénea y que puede consistir en una sola sustancia o en una mezcla de sustancias. Las tres fases fundamentales de la materia son sólida, líquida y gaseosa (vapor), pero se considera que existen otras, incluidas las fases cristalina, coloidal, vítrea, amorfa y plasmática. Más precisamente, una fase es una región del espacio (un sistema termodinámico), en la cual todas las propiedades físicas de un material son esencialmente uniformes. Estas propiedades pueden ser densidad, índice de refracción, magnetización y composición química. El término fase se utiliza a veces como sinónimo de estado de la materia, pero puede haber varias fases inmiscibles del mismo estado de la materia (como cuando el aceite y el agua se separan en fases distintas, ambas en estado líquido). A veces también se utiliza para referirse a los estados de equilibrio que se muestran en un diagrama de fases, descritos en términos de variables de estado como presión y temperatura y demarcados por límites de fases. (Los límites de fase se relacionan con cambios en la organización de la materia, incluido, por ejemplo, un cambio sutil dentro del estado sólido de una estructura cristalina a otra, así como cambios de estado como entre sólido y líquido). Estos dos usos no son proporcionales a la definición formal dada anteriormente y el significado pretendido deben determinarse en parte a partir del contexto en el que se utiliza el término. Cuando una fase de una forma se modifica a otra, se dice que ha ocurrido un *cambio o transición de fase*.

7.1. Transiciones de fase de primer orden y la ecuación de Clapeyron

La evidencia empírica muestra que en los cambios de fase, como fusión, sublimación, fases cristalinas, etc., la temperatura y la presión permanecen constantes, mientras que la entropía y el volumen varían. Consideremos n_0 moles de sustancia en la fase (i) con entropía molar $s^{(i)}$ y volumen molar $v^{(i)}$, las cuales son funciones de T y P , y, por consiguiente, permanecen constantes durante el cambio de fase. Ésta termina cuando la sustancia se encuentra en la fase (f) con entropía molar $s^{(f)}$ y volumen molar $v^{(f)}$.

Sea x la fracción de la fase inicial que se ha transformado en la fase final al tiempo t . Luego, la entropía y el volumen de la mezcla es

$$S = n_0(1 - x) s^{(i)} + n_0 x s^{(f)}, \quad (7.1)$$

$$V = n_0(1 - x) v^{(i)} + n_0 x v^{(f)}, \quad (7.2)$$

lo cual muestra que tanto la entropía como el volumen son funciones lineales de x . Si la transición de fase es reversible, entonces el calor transferido por mol (también conocido como calor latente) resulta ser

$$l = T \left(s^{(f)} - s^{(i)} \right). \quad (7.3)$$

Entonces, la existencia de un calor latente implica un cambio en la entropía. En efecto, ya que $dg = -sdT + vdP$, tenemos

$$s = -\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_P, \quad v = \left(\frac{\partial g}{\partial P}\right)_T$$

Podemos caracterizar los cambios de fase de primer orden por cualquiera de los siguientes enunciados:

1. existen cambios de entropía y volumen
2. las derivadas de primer orden de la función de la función de Gibbs presenta discontinuidades.

Para estos cambios de fase las variaciones respecto a la temperatura de G , S , V y C_P tienen la forma mostrada en la figura 7.1

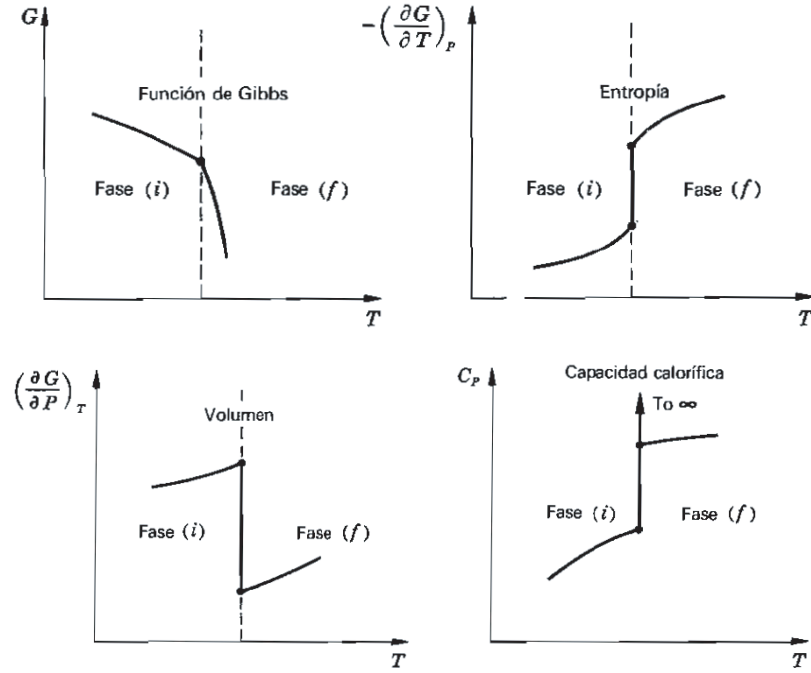


Figura 7.1: Gráficas característicos de una transición de primer orden.

El comportamiento de C_P es muy interesante pues el calor específico de una mezcla de dos fases durante el cambio de fase se hace infinito ya que T y P son constantes:

$$C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P \rightarrow \infty, \quad \beta_P = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \rightarrow \infty, \quad \kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \rightarrow \infty,$$

lo cual es cierto sólo cuando existen ambas fases.

Si analizamos la ecuación $TdS = C_P dT - TV\beta_P dP$ vemos que es indeterminada, ya que tanto dT como dP son cero. Sin embargo, la primera ecuación TdS se puede integrar a lo largo del cambio de fase: cuando un mol de sustancia pasa de manera reversible, isotérmicamente e isobáricamente, desde la fase (i) hasta la fase (f):

$$TdS = c_V dT + T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v dv.$$

Si P es función sólo de T , independiente del volumen, entonces

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v = \frac{dP}{dT},$$

luego

$$T \left(s^{(f)} - s^{(fi)} \right) = T \frac{dP}{dT} \left(v^{(f)} - v^{(fi)} \right),$$

o bien, usando la ecuación (7.3) y reordenando obtenemos la *ecuación de Clapeyron*

$$\frac{dP}{dT} = \frac{l}{T \left(v^{(f)} - v^{(fi)} \right)}, \quad (7.4)$$

la cual es aplicable a cualquier cambio de fase de primer orden donde T y P permanecen constantes. Alternativamente, veamos que a T y P constantes, la energía libre de Gibbs también permanece constante. Entonces podemos escribir durante la transición $g^{(i)} = g^{(f)}$. En el cambio de fase $T+dT$ y $P+dP$, de manera que $g^{(i)}dg^{(i)} = g^{(f)}dg^{(f)}$, con lo cual

$$\begin{aligned} dg^{(i)} &= dg^{(f)} \\ -s^{(i)}dT + v^{(i)}dP &= -s^{(f)}dT + v^{(f)}dP \\ \left(s^{(f)} - s^{(fi)} \right) dT &= \left(v^{(f)} - v^{(fi)} \right) dP \\ \frac{dP}{dT} &= \frac{T \left(s^{(f)} - s^{(fi)} \right)}{T \left(v^{(f)} - v^{(fi)} \right)} \end{aligned}$$

así, usando la ecuación (7.3) obtenemos de nuevo la ecuación de Clapeyron

$$\frac{dP}{dT} = \frac{l}{T \left(v^{(f)} - v^{(fi)} \right)}.$$

Es importante normalizar la notación usada para las distintas cantidades físicas, tales como volumen, entropía, etc., en cada fase. Así, escribiremos

1. Fase sólida: a' , por ejemplo v' .
2. Fase líquida: a'' , por ejemplo v'' .
3. Fase vapor: a''' , por ejemplo v''' .

También, usaremos l_f para el calor de fusión por mol, l_v para el calor de vaporización por mol, y l_s para el calor de sublimación por mol.

7.2. Fusión

Generalmente para medir l_f de un sólido se suministra energía eléctrica de manera constante, y se mide la temperatura a intervalos iguales de tiempo. En la curva de calentamiento para la temperatura en función del tiempo, el cambio de fase aparece como un segmento lineal, de longitud medida en el eje temporal. Si en un tiempo $t = \Delta\tau$ se funden n moles de sólido, con un suministro de energía ξI , entonces

$$l_f = \frac{\xi I \Delta\tau}{n}. \quad (7.5)$$

Si T_f es la temperatura en el punto de fusión y l_{pf} es el calor latente de fusión en el punto normal de fusión, entonces el cambio de entropía es (en unidades de R)

$$\Delta S = \frac{l_{pf}}{RT_f}. \quad (7.6)$$

Ecuación de Simon–Glatzel

La ecuación de Simon–Glatzel es una correlación empírica que describe la dependencia de la presión de la temperatura de fusión de un sólido. La dependencia de la presión de la temperatura de fusión es pequeña para pequeños cambios de presión porque el cambio de volumen durante la fusión o fusión es bastante pequeño. Sin embargo, a presiones muy altas, generalmente se observan temperaturas

de fusión más altas, ya que el líquido generalmente ocupa un volumen mayor que el sólido, lo que hace que la fusión sea termodinámicamente desfavorable a presión elevada. Si el líquido tiene un volumen más pequeño que el sólido (como en el caso del hielo y el agua líquida), una presión más alta conduce a un punto de fusión más bajo. Si consideramos como sustancia a algunos gases, tenemos las siguientes curvas mostradas en la figura 7.2: Estas curvas se modelan según la ley de *Simon-Glatzel*

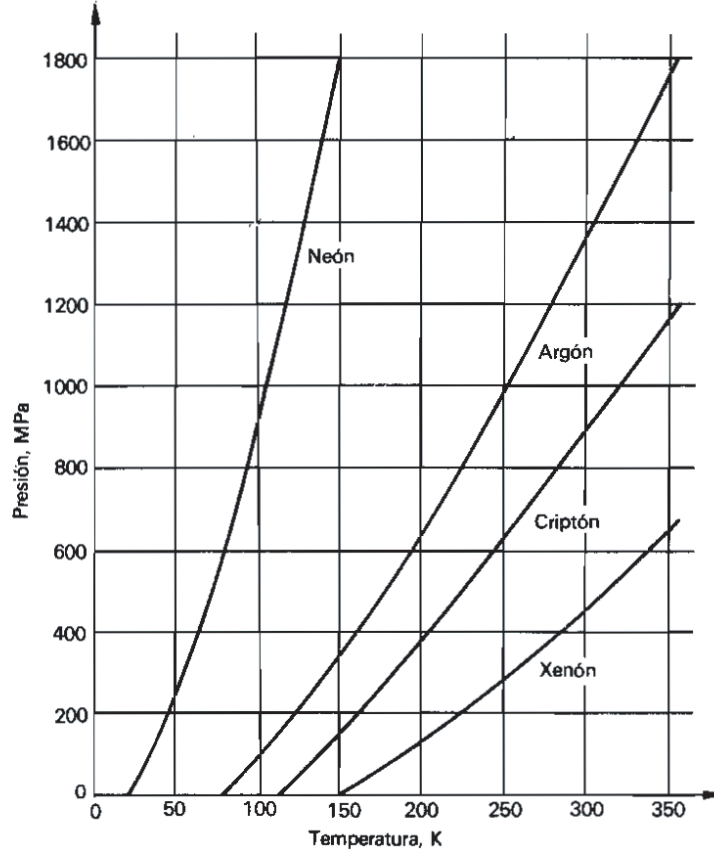


Figura 7.2: Curvas de fusión del neón, criptón, argón, xenón.

(1929):

$$P - P_3 = a \left[\left(\frac{T}{T_3} \right)^c - 1 \right], \quad (7.7)$$

donde T_3 y P_3 son las coordenadas del punto triple y (a, c) son constantes empíricas.

7.3. Vaporización

Para líquidos cuya ebullición está entre los 250 K y 550 K se utilizan calorímetros para medir el calor de vaporización basados en la entrega continua de energía eléctrica y la medición de temperatura a intervalos de tiempo τ en el cual se han vaporizado n moles. Así

$$l_v = \frac{\xi I \tau}{n}. \quad (7.8)$$

Para líquidos criogénicos con puntos de ebullición menores y cercanos a 100 K se tienen los resultados mostrados en la figura 7.3 donde se representa el calor de vaporización l_v dividido por la temperatura crítica en función de la magnitud $P(v''' - v'')/T$, desde $0.5T_c$ hasta $0.98T_c$. Puede observarse que los puntos correspondientes a los cinco gases graficados están situados sobre una recta, y nos permite interpolar esta relación para otros líquidos sencillos tales como Kr, Xe, O₂.

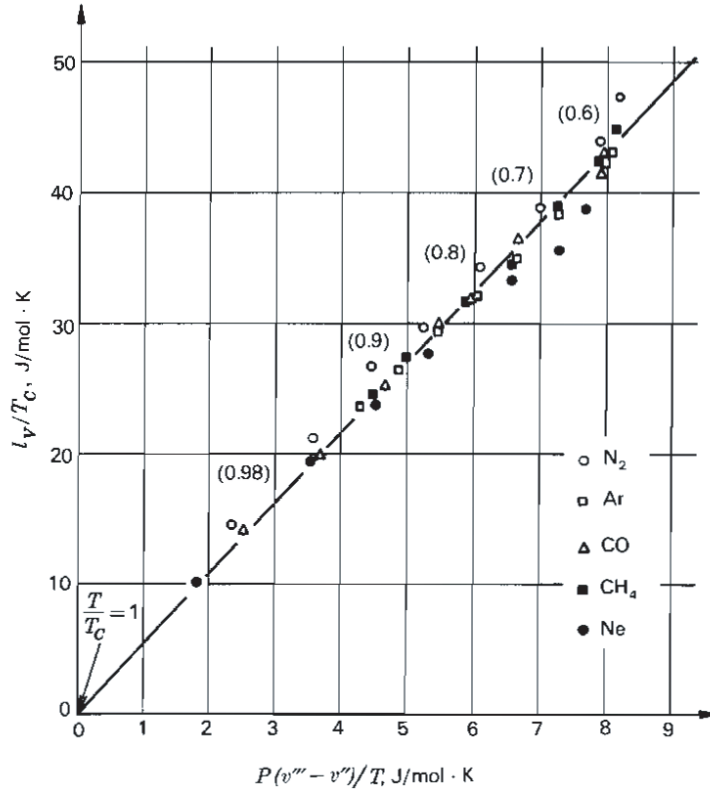


Figura 7.3: Principio de los estados correspondientes válido para temperaturas reducidas entre 0.5 y 1 aproximadamente.

A partir de la figura se tiene que la pendiente vale 5.4, de manera que

$$l_v/T_c = 5,4P(v''' - v'')/T,$$

o bien

$$\frac{l_v/T_c}{P(v''' - v'')/T} = 5,4, \quad 0,5T_c < T < T_c. \quad (7.9)$$

A partir de la ecuación de Clapeyron tenemos

$$\frac{dP/P}{dT/T^2} = \frac{l_v/T_c}{P(v''' - v'')/T} T_c = 5,4T_c.$$

Si integramos en el rango $0,5T_c < T < T_c$, tenemos

$$\int_P^{P_c} \frac{dP}{P} = 5,4T_c \int_T^{T_c} \frac{dT}{T^2},$$

o bien

$$\ln \left(\frac{P}{P_c} \right) = 5,4 \left(1 - \frac{T_c}{T} \right) \quad (7.10)$$

La ecuación (7.10) es el genuino *principio de estados correspondientes*, expresado en términos de temperatura y presión reducida. A.H. Guggenheim representó el logaritmo de la presión reducida $\mathcal{P} = P/P_c$ en función del inverso de la temperatura reducida $\mathcal{T} = T/T_c$, para siete líquidos distintos, como se muestra en la figura 7.4, encontrando

$$\ln \mathcal{P} = 5,3 \left(1 - \frac{1}{\mathcal{T}} \right), \quad 0,55T_c < T < T_c. \quad (7.11)$$

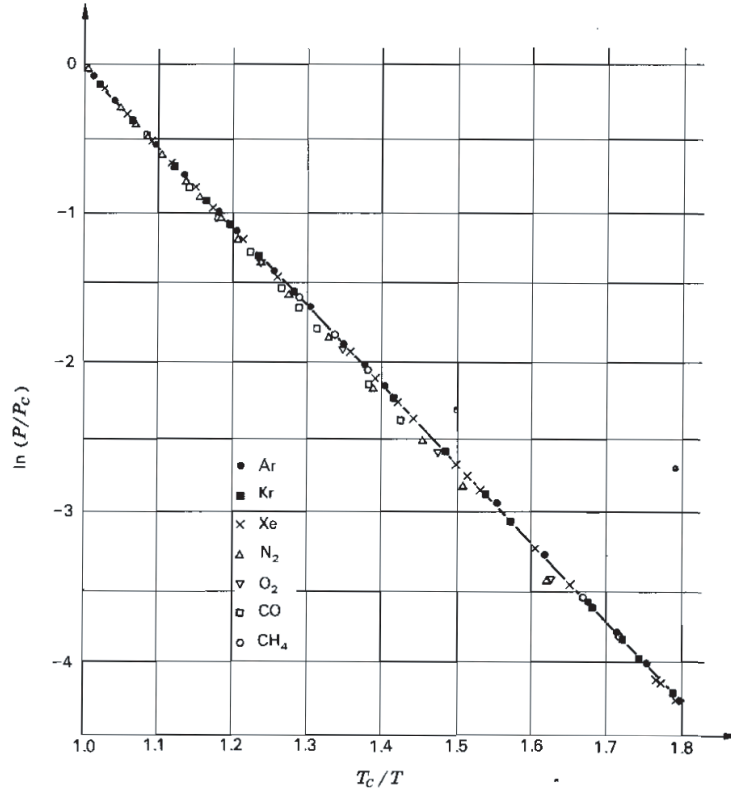


Figura 7.4: Principio de los estados correspondientes para líquidos sencillos. (*E.A. Guggenheim, Thermodynamics, Interscience, 1967.*)

Esto demuestra lo satisfactorio del principio de estados correspondientes cuando nos limitamos a un pequeño rango. Otra consecuencia que se puede obtener en un pequeño rango, lejos del punto crítico, próximo al punto de ebullición donde $l_v \simeq \text{constante}$. En tal zona $v''' \gg v''$, y la presión de vapor es bastante pequeña de manera que podemos aproximar a un gas ideal,

$$v''' \simeq \frac{RT}{MP}.$$

En estas condiciones, la ecuación de Clapeyron

$$\frac{dP}{dT} = \frac{l_v}{T(v''' - v'')} \simeq \frac{l_v}{Tv'''} \simeq \frac{\mathcal{M}l_v}{R} \frac{P}{T^2},$$

de manera que al integrar se obtiene

$$\ln\left(\frac{P}{P_c}\right) = c - \frac{\mathcal{M}l_v}{RT}, \quad (7.12)$$

donde c es una constante de integración y, por supuesto, hemos considerado $l_v \simeq \text{constante}$.

7.4. Sublimación; Ecuación de Kirchhoff

La ecuación de Clapeyron aplicada a la sublimación es

$$\frac{dP}{dT} = \frac{l_s}{T(v''' - v')} \simeq \frac{l_s}{Tv'''} \simeq \frac{\mathcal{M}l_s}{R} \frac{P}{T^2},$$

donde en el último paso se ha tenido en consideración que, de manera común, la sublimación tiene lugar a baja presión, es decir que el vapor puede ser considerado como un gas ideal $v''' \simeq RT/P$, y por consecuencia P es pequeña, tal que se desprecia el volumen molar del sólido $v''' - v' \sim v'''$. Entonces la ecuación de Clapeyron queda

$$l_s = -R \frac{d \ln P}{d(1/T)} = -2,3R \frac{d \log P}{d(1/T)}, \quad (7.13)$$

en el cual se puede observar que l_s es igual a $-2,3R$ veces la pendiente de la curva $\log P$ v/s $1/T$. Además, las presiones de vapor de los sólidos sólo se miden en un pequeño intervalo de temperaturas, y en este rango la gráfica es prácticamente lineal, o sea,

$$\log P = -\frac{c_1}{T} + c_2, \quad c_1, c_2 \text{ constantes.} \quad (7.14)$$

Por ejemplo, en el intervalo entre 700 y 739 K, la presión de vapor del magnesio satisface muy bien la ecuación

$$\log P = -\frac{7527}{T} + 8589,$$

mientras que en el caso del cinc, entre 575 y 630 K, la presión de vapor viene dada por

$$\log P = -\frac{6787}{T} + 8972.$$

Para rangos más grandes se hace imposible medir la presión de vapor para encontrar l_s , de manera que buscamos una ley general que sea válida para cualquier temperatura.

Un cambio infinitesimal de entalpía entre dos estados de equilibrio de un sistema químico viene dado por

$$dh = Tds + vdP.$$

Considerando $s = s(T, P)$ y la correspondiente relación de Maxwell obtenemos

$$dh = c_P dT + \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \right] dP$$

$$dh = c_P dT + v(1 - \beta T) dP.$$

Luego, un cambio finito de entalpía entre los dos estados

$$\Delta h = h_f - h_i = \int_i^f c_P dT + \int_i^f v(1 - \beta T) dP.$$

Apliquemos esta ecuación a un sólido cuyo estado inicial i es la presión nula y temperatura del cero absoluto, y cuyo estado final es de sólido saturado (próximo a sublimar). Para realizar el cálculo podemos integrar a lo largo de cualquier recorrido reversible, siendo el más conveniente el representado por los dos pasos $i \rightarrow A$ y $A \rightarrow f$, siendo el primero isotérmico en el cero absoluto y el segundo isobárico a presión P . Así

$$h' - h'_0 = \int_0^{P_A=P} v' dP + \int_{T_A=0}^T c'_P dT,$$

donde v' es el volumen molar del sólido en el cero absoluto. De igual modo, podemos despreciar P ya que en todos los puntos de la curva de sublimación es muy pequeña para la mayoría de los sólidos. Entonces

$$h' = h'_0 + \int_0^T c'_P dT. \quad (7.15)$$

Debemos notar que c'_P no varía apreciablemente con la presión de manera que se puede utilizar el valor de c'_P a la presión atmosférica.

La entalpía bajo las mismas condiciones se puede calcular a partir de la ecuación general $c_P = (\partial h / \partial T)_P$, tal que

$$dh''' = c_P''' dT,$$

o bien, si integramos desde el cero absoluto hasta la temperatura T , tenemos

$$h''' = h_0''' + \int_0^T c_P''' dT. \quad (7.16)$$

Si consideramos la sublimación de un mol de sólido a la temperatura T y presión P correspondiente a la transición f' a f''' , tenemos

$$\begin{aligned} l_s &= h''' - h' \\ &= \int_0^T c_P''' dT - \int_0^T c_P' dT + h_0''' - h_0'. \end{aligned}$$

Es claro que ambas integrales se anulan al tomar el límite $T \rightarrow 0$, se encuentra que el calor de sublimación en el cero absoluto

$$T \rightarrow 0, \quad l_s \rightarrow l_0 = h_0''' - h_0',$$

y así

$$l_s = l_0 + \int_0^T c_P''' dT - \int_0^T c_P' dT. \quad (7.17)$$

La ecuación (7.17) es conocida como la ecuación de Kirchhoff, y su validez está sujeta a las condiciones de baja presión y, por supuesto, que el vapor saturado se comporte como gas ideal.

Capítulo 8

Transferencia de calor

Nuestro estudio hasta aquí nos ha permitido entender y determinar como se relacionan las variables y funciones termodinámicas entre dos o más estados de equilibrio. Sin embargo nada hemos dicho sobre la forma en que el calor fluye en los distintos medios en estos procesos.

La transferencia de calor corresponde a lo que se conoce como *termodinámica fuera del equilibrio*. Esto puede entenderse fácilmente si pensamos en dos cuerpos que tienen temperaturas distintas y se ponen en contacto entre sí, entonces se produce una transferencia de calor desde el cuerpo más caliente (mayor temperatura) hacia el más frío (menor temperatura). La transferencia de calor se puede producir mediante tres mecanismos:

- Conducción;
- Convección;
- Radiación.

8.1. Conducción de calor; Ley de Fourier

La conducción del calor se produce a escala atómica a través de la materia por los choques entre las moléculas, de manera que las más energéticas entregan energía (cinética) a las menos energéticas. Luego, se produce un flujo de calor desde altas hacia bajas temperaturas. En general, los metales son buenos conductores del calor en comparación con el aire, y la cantidad relevante es la *conductividad térmica*, κ , definida de la siguiente manera: *es la cantidad de calor Q transmitida en un tiempo t , a través de un espesor L , en una dirección normal a una superficie de área A , debido a una diferencia de temperatura ΔT* . Escencialmente, mide la capacidad de los sistemas para conducir el calor, o también la resistencia a la transferencia de calor entre dos superficies elementales vecinas a diferentes temperaturas. En el sistema internacional de mediciones, las unidades de medida para la conductividad térmica κ es $\left[\frac{W}{m K}\right]$.

En medios isotrópicos κ es constante en un amplio rango de temperatura, mientras que en medios anisotrópicos depende de la dirección y, por lo tanto, la conductividad térmica es un tensor $\overleftrightarrow{\kappa}$.

La conductividad térmica de un metal puede representarse sobre un amplio rango de temperaturas por

$$\kappa = \kappa_0(1 + b\theta + c\theta^2), \quad (8.1)$$

donde b y c son constantes empíricas, $\theta = T - T_r$ y κ_0 es la conductividad a la temperatura de referencia T_r .

8.1.1. Ley de Fourier

Esta ley establece que la razón de calor transferido a través de un material es proporcional a menos el gradiente de temperatura y al área. En forma diferencial, la densidad de flujo de calor (local), \vec{q} , es igual al producto de la conductividad térmica y el gradiente (negativo) de temperatura,

$$\vec{q} = -\kappa \vec{\nabla} T. \quad (8.2)$$

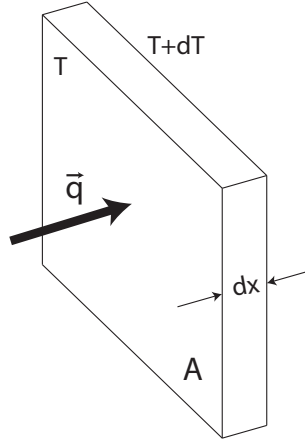


Figura 8.1: Esquema de la ley de Fourier.

Notemos que el signo menos de la ley de Fourier es requerido por la segunda ley de la termodinámica, ya que la energía térmica transferida resultante de un gradiente de temperatura deberá ir desde una región caliente hacia otra fría. en el sistema internacional, q se mide en $[\frac{W}{m^2}]$. También resulta útil escribir la intensidad del flujo de calor (magnitud) como la razón de calor transferido dQ/dt por unidad de área A , es decir

$$q = \frac{1}{A} \frac{dQ}{dt} = \frac{\dot{Q}}{A}. \quad (8.3)$$

Es importante notar que en problemas unidimensionales podemos simplificar la ecuación (8.2), por ejemplo, si trabajamos en coordenadas cartesianas,

$$q = \frac{\dot{Q}}{A} = -\kappa \frac{dT}{dx}. \quad (8.4)$$

Ejemplo 8.1: Dos depósitos de calor con $T_1 = 325 \text{ K}$ y $T_2 = 275 \text{ K}$ se ponen en contacto mediante una varilla de hierro de 200 m de longitud y 24 cm^2 de sección transversal. Calcular el flujo de calor entre los depósitos cuando el sistema alcanza el estado estacionario. La conductividad térmica del hierro a 25°C es 80.4 W/(K m) .

Veamos que $dT/dx = \Delta T/\Delta x = (T_2 - T_1)/L = -0,25 \text{ (K/m)}$. Reemplazando en la ecuación (8.4) tenemos que

$$\frac{dQ}{dt} = 4,824 \times 10^{-2} \left(\frac{\text{J}}{\text{s}} \right).$$

Notemos que $\dot{Q} > 0$ lo cual indica que el flujo está en la dirección positiva del eje x .

En ausencia de generación de energía calórica o entropía, la razón de cambio en la *energía calórica interna por unidad de volumen* \mathcal{Q} , en cualquier punto del material, $d\mathcal{Q}/dt \equiv \dot{\mathcal{Q}}$, es proporcional a la razón de cambio de la temperatura, $\partial T/\partial t$, esto es

$$\frac{d\mathcal{Q}}{dt} \equiv \dot{\mathcal{Q}} = c\rho \frac{\partial T}{\partial t}, \quad (8.5)$$

donde c es la capacidad calorífica específica, ρ es la densidad de masa (que suponemos constante en todo el espacio y para todo tiempo).

Ahora, la conservación de la energía la podemos enunciar como sigue: *la razón a la cual el calor se acumula en un volumen elemental centrado en un punto x es igual a menos la derivada del flujo de*

calor en ese punto, es decir

$$\begin{aligned}\frac{dQ}{dt} &= -\frac{\partial q}{\partial x} \\ c\rho \frac{\partial T}{\partial t} &= -\frac{\partial}{\partial x} \left(-\kappa \frac{\partial T}{\partial x} \right) \\ c\rho \frac{\partial T}{\partial t} &= \kappa \frac{\partial^2 T}{\partial x^2},\end{aligned}$$

de manera que definiendo la *difusividad termal* α como

$$\alpha = \frac{\kappa}{c\rho}, \quad (8.6)$$

obtenemos la *ecuación de calor* unidimensional

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}. \quad (8.7)$$

La generalización a tres dimensiones es directa:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \nabla^2 T, \quad (8.8)$$

donde

$$\nabla^2 \equiv \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \equiv \partial_x^2 + \partial_y^2 + \partial_z^2,$$

es el *operador laplaciano*.

También se permite la posibilidad de que una liberación volumétrica de calor igual a \dot{q} se distribuya a través de la región. Esto podría ser el resultado de una reacción química o nuclear, de un calentamiento por resistencia eléctrica, de una radiación externa en la región o incluso de otras causas. Consecuentemente obtenemos la *ecuación de difusión de calor* en tres dimensiones:

$$\frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla^2 T + \frac{\dot{q}}{\kappa}, \quad (8.9)$$

Ejemplo 8.2: Una losa de hormigón grande y delgada de espesor L se está fraguando. El fraguado es un proceso exotérmico que libera $\dot{q} = \eta \text{ W/m}^3$. La superficie exterior se mantiene a temperatura ambiente, por lo que $T_m = T_\infty$. ¿Cuál es la temperatura interna máxima?

Suponemos que T probablemente variará sólo a lo largo de la dimensión delgada, digamos x . Esto nos hace suponer también que los bordes están aislados y que L es mucho más pequeño que el ancho o el alto. Si lo son, esta suposición debería ser bastante buena. Dado que la temperatura interior alcanzará su valor máximo cuando el proceso se vuelve estable o estacionario, escribimos $T = T(x)$. Usando la ecuación (8.9) notamos que $\partial T / \partial t = 0$ en el estado estacionario, $\nabla^2 T = d^2 T / dx^2$, y ya que $T = T(x)$, la ecuación se reduce a

$$\frac{d^2 T}{dx^2} = -\frac{\eta}{\kappa},$$

la cual tiene la solución conocida

$$T(x) = -\frac{\eta}{2\kappa}x^2 + c_1x + c_2,$$

donde c_1, c_2 son constantes que se determinan mediante las condiciones de borde.

En este caso tenemos que $T(0) = T(L) = T_m$, lo cual nos conduce a $c_2 = T_m$ y $c_1 = \eta L / (2\kappa)$. Así, podemos escribir la temperatura como

$$T(x) = T_m + \frac{\eta L^2}{2\kappa} \left[\frac{x}{L} - \left(\frac{x}{L} \right)^2 \right].$$

La distribución de temperatura resultante es parabólica y, como era de esperar, simétrica con respecto a $x = L/2$. Satisface las condiciones de contorno en la pared y maximiza en el centro. Al adimensionalizar el resultado, es posible representar todas las situaciones con una curva simple.

8.1.2. Resistencia térmica y analogía eléctrica

Por simplicidad, vamos a suponer que la conducción de calor se produce a través de paredes planas, de manera que el calor fluye en dirección perpendicular a la superficie, como se muestra en la figura 8.2.

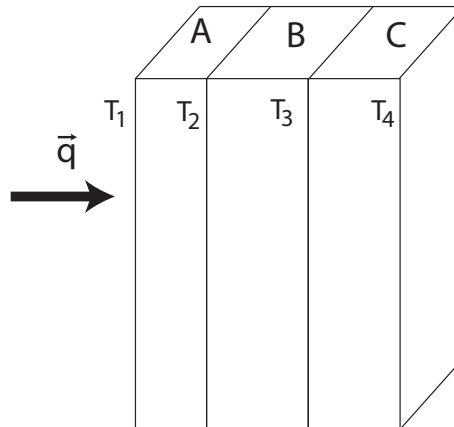


Figura 8.2: Esquema para deducir la resistencia térmica.

Si la conductividad térmica es uniforme, la integración de la ecuación queda como

$$\frac{dQ}{dt} = \dot{Q} = \frac{\kappa_a A}{L_a}(T_1 - T_2) = \frac{\kappa_b A}{L_b}(T_2 - T_3) = \frac{\kappa_c A}{L_c}(T_3 - T_4),$$

a partir de la cual obtenemos las siguientes relaciones

$$T_2 = \dot{Q} \frac{L_b}{\kappa_b A} + T_3,$$

$$T_3 = \dot{Q} \frac{L_c}{\kappa_c A} + T_4,$$

las que, sustituyendo arriba, nos conduce a

$$\dot{Q} = \frac{\kappa_a A}{L_a} \left[T_1 - \left(\dot{Q} \frac{L_b}{\kappa_b A} + \dot{Q} \frac{L_c}{\kappa_c A} \right) + T_4 \right].$$

Resolviendo para \dot{Q} encontramos

$$\dot{Q} = \frac{T_1 - T_4}{\left(\frac{L_a}{\kappa_a A} \right) + \left(\frac{L_b}{\kappa_b A} \right) + \left(\frac{L_c}{\kappa_c A} \right)}. \quad (8.10)$$

Definimos la resistencia térmica por medio de la relación

$$R = \frac{L}{\kappa A}, \quad (8.11)$$

y notamos que la diferencia de temperaturas es equivalente a una diferencia de potencial.

Ejemplo 8.3: Entre dos esferas concéntricas de radios R_1 y R_2 , con $R_2 = 2R_1$, mantenidas a las temperaturas T_1 y T_2 , respectivamente ($T_1 > T_2$), se coloca cierto material cuya conductividad térmica es dada por

$$\kappa(r) = \frac{\kappa_0}{2 + r/R_1}.$$

En el estado estacionario, determine la temperatura en cualquier punto del material.

Ya que $\kappa = \kappa(r)$, el problema presenta simetría esférica y por lo tanto $\vec{q} = q(r)\hat{r}$, $T = T(r)$, y $\vec{A} = 4\pi r^2\hat{r}$, y luego $\dot{Q} = \vec{q} \cdot \vec{A} = 4\pi q r^2$. Haciendo $\alpha_0 \equiv \dot{Q}/(4\pi R_1 \kappa_0)$ podemos escribir

$$\int_{T_1}^T dT = -\alpha_0 \int_{R_1}^r \left(\frac{R_2}{r^2} + \frac{1}{r} \right) dr,$$

y así

$$T(r) = T_1 - \alpha_0 \left[2 - \frac{R_2}{r} + \ln \left(\frac{r}{R_1} \right) \right].$$

Ahora, $T(R_2) = T_2$, de manera que $\alpha_0 = (T_1 - T_2)/(1 + \ln 2)$, y finalmente

$$T(r) = T_1 - \frac{T_1 - T_2}{1 + \ln 2} \left[2 - \frac{R_2}{r} + \ln \left(\frac{r}{R_1} \right) \right].$$

8.2. Convección

La convección es la transferencia de calor de un lugar a otro por el movimiento de masa en un fluido. Puede ser natural producida solo por las diferencias de densidades de la materia; o forzada, cuando

la materia es obligada a moverse de un lugar a otro, por ejemplo el aire con un ventilador o el agua con una bomba. Sólo se produce en líquidos y gases donde los átomos y moléculas son libres de moverse en el medio.

Pensemos en un cuerpo que está a temperatura T_m , y que se ubica en un flujo de algún fluido cuya temperatura es T_∞ , tal como se muestra en la figura 8.5. Suponemos que $T_m > T_\infty$, de manera que vamos a enfriar el cuerpo. El fluido frío pasa por el cuerpo caliente de manera que el fluido adyacente

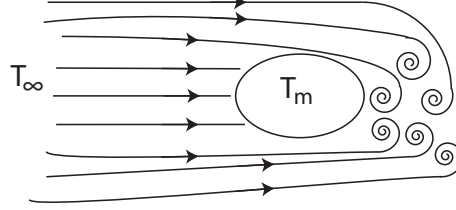


Figura 8.3: Convección: un cuerpo que está a temperatura T_m , y que se ubica en un flujo de algún fluido cuya temperatura es T_∞ .

al cuerpo forma una región muy delgada y muy lenta llamada *capa límite*. El calor se conduce a esta capa, que lo arrastra y lo mezcla con el resto del fluido.

8.2.1. Ley de enfriamiento de Newton

Esta ley establece que la razón de pérdida de un cuerpo es proporcional a la diferencia de temperatura entre el cuerpo, T_m y la de su entorno, T_∞ ,

$$\frac{dT_m}{dt} \propto T_m - T_\infty. \quad (8.12)$$

Esta ley sugiere que la energía fluye desde el cuerpo hacia el entorno, y fue determinada empíricamente por Isaac Newton, aunque los resultados los publicó anónimamente en 1701 en la obra *Scala graduum Caloris*.

A partir de la primera ley $dQ = dU + PdV$ podemos escribir

$$\frac{dQ}{dt} = \dot{Q} = \frac{dU}{dt} + P \frac{dV}{dt}.$$

Si las variaciones de temperatura no son muy grandes podemos considerar este proceso como isocórico, de manera que

$$\dot{Q} = \frac{dU}{dt} = \dot{U} = mc \frac{dT}{dt},$$

donde c es el calor específico y m es la masa del elemento de fluido. Así, comparando con la ecuación (8.12), tenemos que

$$\dot{Q} \propto T_m - T_\infty.$$

En términos del flujo de calor (8.3), se tiene finalmente la *ley de enfriamiento de Newton*

$$q = \bar{h} (T_m - T_\infty), \quad (8.13)$$

donde \bar{h} es el valor medio del *coeficiente de transferencia de calor*, h , el cual representa una cantidad local. En el sistema internacional sus unidades de medidas son $W/(m^2 K)$, y su valor depende de muchos factores como lo son la rugosidad superficial o la geometría del cuerpo.

Ejemplo 8.4: El flujo de calor es 6000 W/m^2 en la superficie de un calentador eléctrico. La temperatura del calentador es 120°C cuando se enfría con aire a 70°C . ¿Cuál es el coeficiente de transferencia de calor? ¿Cuál será la temperatura del calentador si se reduce la potencia de modo que sea 2000 W/m^2 ?

Calculamos primero $\Delta T = 120^\circ\text{C} - 70^\circ\text{C} = 50^\circ\text{C} = 50 \text{ K}$. Con 6000 W/m^2 , tenemos

$$\bar{h} = \frac{q}{\Delta T} = 120 \left(\frac{\text{W}}{\text{m}^2 \text{grados}} \right).$$

Sea T_c la temperatura del calentador, y supongamos que \bar{q} permanece fijo, es decir, tenemos convección forzada. Entonces, por un lado tenemos que

$$\Delta T = T_c - T_\infty = T_c - 70^\circ\text{C},$$

y por otro lado tenemos que

$$\Delta T = \frac{q}{\bar{h}} = 16,67^\circ\text{C},$$

luego, comparando y resolviendo para T_c , tenemos

$$T_c = 86,67^\circ\text{C}$$

8.3. Radiación

Las propiedades básicas de la radiación térmica pueden ser fácilmente identificadas en la vida cotidiana. Para empezar, todos los cuerpos emiten radiación electromagnética debido a su temperatura. El carácter de esta radiación depende de cuan caliente está el cuerpo y de la naturaleza de su superficie. A temperatura ambiente la mayor parte de la energía radiada está en el infrarrojo, pero a mayores temperaturas la región de emisión se corre bruscamente hacia longitudes de onda más cortas (o mayor frecuencia). Por ejemplo, a 6000 K , que corresponde a la temperatura óptica del sol, la radiación está mayormente en el visible.

La radiación térmica tiene las propiedades usuales de las ondas electromagnéticas: viajan a la velocidad de la luz ($c = 3 \times 10^8 \text{ m/s}$), se refleja, se refracta, sufre difracción apropiada a su longitud de onda y transporta energía (en absorción y, o reflexión ejerce presión). Todo esto como consecuencia de la teoría electromagnética.

Hagamos un análisis desde el punto de vista de un gas de fotones. Si tenemos radiación isotrópica encerrada en un recipiente con paredes perfectamente reflectante, entonces los fotones se mueven aleatoriamente en el interior y rebotan elásticamente en los muros.

La situación es análoga a la de un gas ordinario contenido en el mismo recipiente, para la cual la teoría cinética entrega el número de moléculas chocando por unidad de área de la pared por segundo

$$\mathcal{N} = \frac{1}{4} n \bar{c},$$

donde n es el número de moléculas por unidad de volumen y \bar{c} es la velocidad media de las moléculas. Ahora, para el gas de fotones $\bar{c} = c$, de manera que

$$\mathcal{N} = \frac{1}{4} n c. \quad (8.14)$$

Si \bar{u} es la energía media por fotón, entonces, la potencia incidente sobre la unidad de área del contenedor es

$$\mathcal{P} = \frac{1}{4} n c \bar{u} \equiv \frac{1}{4} u c \quad (8.15)$$

donde $u = n \bar{u}$ es la densidad de energía de la radiación (isotrópica). Si abrimos un pequeño orificio de área δA , la energía que escapa por segundo es

$$\delta \mathcal{P} = \frac{1}{4} u c \delta A,$$

para la radiación isotrópica.

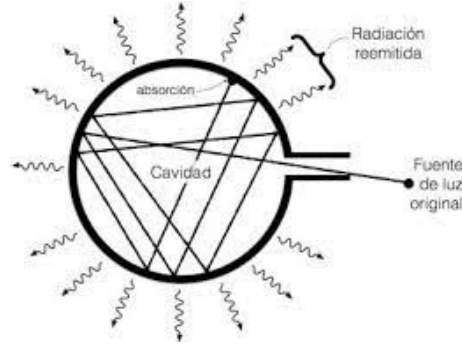


Figura 8.4: Cavidad con radiación en su interior.

Ahora, la presión ejercida por el gas, según la teoría cinética es

$$P = \frac{1}{3} \rho \overline{c^2} = \frac{1}{3} \rho c^2.$$

La relación masa-energía de Einstein puede ser escrita como $u = \rho c^2$, y así esta última ecuación queda en la forma

$$P = \frac{1}{3} u. \quad (8.16)$$

Antes de avanzar es necesario entregar algunas definiciones:

1. Densidad de energía espectral u_λ , tal que $u_\lambda d\lambda$ es la densidad de energía contenida en radiación con longitud de onda entre λ y $\lambda + d\lambda$.
2. Absorción espectral de una superficie, α_λ , la cual es la fracción de la radiación incidente con longitud de onda λ que es absorbida.
3. Potencia de emisión espectral de una superficie, e_λ , tal que $e_\lambda d\lambda$ es la potencia emitida por unidad de área de la superficie en radiación en el rango de longitud de onda entre λ y $\lambda + d\lambda$.

8.3.1. La radiación en equilibrio

La naturaleza de la radiación es independiente de la naturaleza de las paredes, y depende únicamente de la temperatura de equilibrio (sistema radiación + paredes). En el equilibrio es posible mostrar que bajo estas condiciones de equilibrio,

$$u_\lambda = f(\lambda, T),$$

es decir, f es una función universal que depende únicamente de la longitud de onda y de la temperatura. Esto se conoce como *radiación en equilibrio* o también *radiación de cuerpo negro*.

8.3.2. Ley de Kirchhoff

En el equilibrio térmico la radiación es independiente de la naturaleza de las paredes. Entonces, estas deben tener alguna propiedad que preserva la naturaleza de la radiación en el interior de

ellas. En particular, si una superficie absorbe fuertemente una longitud de onda, entonces deberá emitirla fuertemente. En efecto, consideremos un cuerpo en equilibrio térmico a la temperatura T . La radiación es isotrópica tal que la energía cayendo por unidad de área por segundo, debido a la radiación con longitud de onda entre λ y $\lambda+d\lambda$ es

$$\frac{1}{4}cu_{\lambda}d\lambda,$$

de esto la superficie absorbe una fracción α_{λ} y refleja el resto. Pero la calidad de la radiación se preserva sólo si la superficie emite tanta radiación como la que absorbe. Así debemos tener que

$$e_{\lambda}d\lambda = \alpha_{\lambda}\frac{1}{4}cu_{\lambda}d\lambda,$$

entonces

$$\frac{e_{\lambda}}{\alpha_{\lambda}} = \frac{1}{4}cu_{\lambda} \equiv g(\lambda, T), \quad (8.17)$$

la cual es una función universal que sólo depende de la longitud de onda, λ , y la temperatura, T . Así, enunciamos la ley de Kirchhoff:

La razón entre la potencia emisiva espectral y la absorción espectral para todos los cuerpos es una función universal de λ y T únicamente.

Con todo esto podemos definir a un *cuerpo negro* como un cuerpo que absorbe toda la radiación que incide sobre él. Luego, para un cuerpo negro, $\alpha_{\lambda} = 1$, entonces

$$e_{\lambda} = \frac{1}{4}cu_{\lambda}. \quad (8.18)$$

Ya que c es una constante, la radiación emitida por un cuerpo negro tiene la misma dependencia en λ y T que la radiación de equilibrio. Entonces

$$\text{radiación de equilibrio} \Leftrightarrow \text{radiación de cuerpo negro}.$$

8.3.3. Ley de Stefan-Boltzmann

Designemos por $e(T)$ (en W/m^2) al flujo de energía radiante proveniente de un cuerpo. El símbolo $e_{\lambda}(\lambda, T)$ representa la función de distribución de flujo radiativo en longitud de onda o *potencia emisiva monocromática*,

$$e_{\lambda}(\lambda, T) = \frac{de(\lambda, T)}{d\lambda}, \quad (8.19)$$

de manera que podemos escribir

$$e(\lambda, T) = \int_0^{\lambda} e_{\lambda}(\lambda, T) d\lambda.$$

Luego,

$$e(T) \equiv e(\infty, T) = \int_0^{\infty} e_{\lambda}(\lambda, T) d\lambda. \quad (8.20)$$

La dependencia de $e(T)$ con la temperatura fue establecida experimentalmente en 1879 por el físico austriaco Jozef Stefan, y explicada teóricamente en 1884 por Ludwig Boltzmann, resultando

$$e_b = \sigma T^4, \quad (8.21)$$

la cual es conocida como la *ley de Stefan-Boltzmann*, donde $\sigma = 5,67 \times 10^{-8} \text{ (W/(m}^2 \text{ K}^4))$ es la constante de Stefan-Boltzmann

En un gráfico e_{λ} v/s λ se muestra que la naturaleza requiere que a una determinada temperatura un cuerpo emita una única distribución de energía en longitud de onda. Esto es, existe emisión mayoritariamente en cierta longitud de onda para cada temperatura.

Un primer intento para explicar los experimentos es derivada de argumentos de la física clásica. Lord Rayleigh obtuvo por primera vez el cuarto grado de la dependencia de la longitud de onda en 1900;

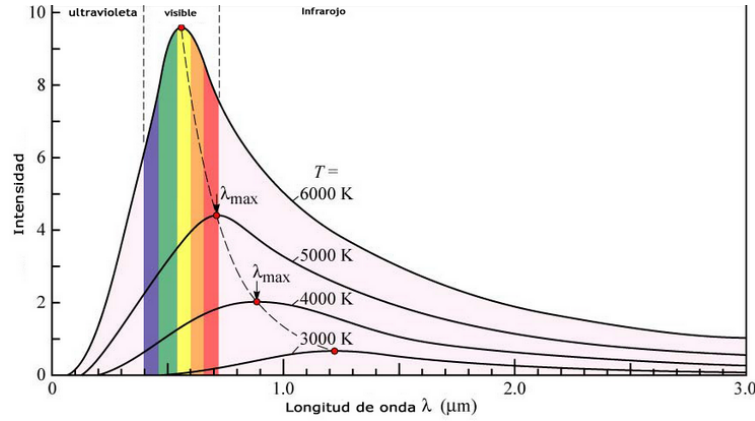


Figura 8.5: Espectro para un cuerpo negro.

una derivación más completa, la cual incluía una constante de proporcionalidad, fue presentada por Rayleigh y Sir James Jeans en 1905. Esta agregaba unas medidas experimentales para longitudes de onda, y es dada por

$$e_{\lambda,b} = \frac{2ck_B T}{\lambda^4}. \quad (8.22)$$

Sin embargo, predecía una producción de energía que presentaba tendencia al infinito ya que la longitud de onda se hacía cada vez más pequeña. Ésta idea no se soportaba por los experimentos y el error se conoció como la catástrofe ultravioleta.

Basado en las observaciones en conjunto con la idea de los *cuantos* de energía, Max Planck predice la siguiente función de distribución

$$e_{\lambda,b} = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5 \left(e^{\frac{hc}{k_B T \lambda}} - 1 \right)} \quad (8.23)$$

donde h es la constante de Planck, k_B es la constante de Boltzmann.

8.3.4. Intercambio de calor radiante

Supongamos que un cuerpo calentado (1) irradia sólo a otro cuerpo (2), y que ambos son cuerpos negros: todo el calor que sale de (1) llega a (2) y vice-versa. Así, el calor neto transferido desde el cuerpo (1) hasta el cuerpo (2), Q_{neto} , es la diferencia entre

$$Q_{1 \rightarrow 2} = A_1 e_b(T_1) \quad \text{y} \quad Q_{2 \rightarrow 1} = A_1 e_b(T_2),$$

luego,

$$Q_{neto} = A_1 [e_b(T_1) - e_b(T_2)],$$

y así, tenemos finalmente

$$Q_{neto} = A_1 \sigma (T_1^4 - T_2^4). \quad (8.24)$$

Capítulo 9

La tercera ley de la Termodinámica

9.1. La tercera ley de la Termodinámica: la diferencia de entropía entre dos estados conectados por un proceso reversible tiende a cero cuando $T \rightarrow 0$.

Esta ley fue propuesta por primera vez en 1906 por Walther Nernst ¹ en base a observaciones experimentales, y es una consecuencia de la Mecánica Cuántica. Podemos enunciar: *un sistema a temperatura $T = 0$ [K] se encuentra en su estado de mínima energía, es decir, se encuentra ordenado, y ya que la entropía puede considerarse como una medida del desorden, ésta debe tomar su mínimo valor cuando $T \rightarrow 0$ [K].*

Un enunciado alternativo, y como consecuencia directa del enunciado de arriba: *es imposible llegar al cero absoluto en un número finito de pasos si se usa un proceso reversible.*

Demostración:

Grafiquemos dos curvas como función de la entropía y la temperatura para dos estados arbitrarios, Fig. 9.1, $Y = 0$ e $Y = Y_0$, de un sistema arbitrario. Haciendo uso de las relaciones para las diferenciales tenemos que

$$\left(\frac{\partial T}{\partial Y}\right)_{S,N} = - \left(\frac{\partial S}{\partial Y}\right)_{T,N} \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{Y,N}, \quad (9.1)$$

y como se verá más adelante, la estabilidad térmica requiere que $(\partial S / \partial T)_{Y,N} \geq 0$.

La ecuación (9.1) nos dice que si T decrece a medida que Y crece isentrópicamente, entonces S deberá decrecer a medida que Y decrece isentrópicamente.

En la Fig. 9.1 los pasos son esencialmente:

1 \rightarrow 2: cambiamos el estado desde $Y = Y_0$ hasta $Y = 0$ isotérmicamente, así el sistema cede calor y la entropía decrece.

2 \rightarrow 3: aumentamos Y adiabáticamente desde $Y = 0$ hasta $Y = Y_0$, y así la temperatura decrece. Podemos hacer esto muchas veces, sin embargo sabemos, por la tercera ley, que cuando $T \rightarrow 0^\circ \text{K}$ ambas curvas convergen al mismo punto (estado), acercándose cada vez más ambas curvas, haciendo imposible llegar a $T = 0^\circ \text{K}$ en un número finito de pasos. Otra consecuencia de la tercera ley es que ciertas derivadas de la entropía tiende a cero cuando $T \rightarrow 0^\circ \text{K}$. Consideremos un proceso a $T = 0^\circ \text{K}$ tal que $X \rightarrow X + dX$ e $Y \rightarrow Y + dY$. Entonces, si (Y, T, N) son las variables independientes ($dN = 0$), el cambio de entropía es

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial Y}\right)_{N,T=0} dY, \quad (9.2)$$

¹Físico y Químico Alemán (25 de Junio de 1864 - 18 de Noviembre de 1941). Premio Nobel de Química en 1920.

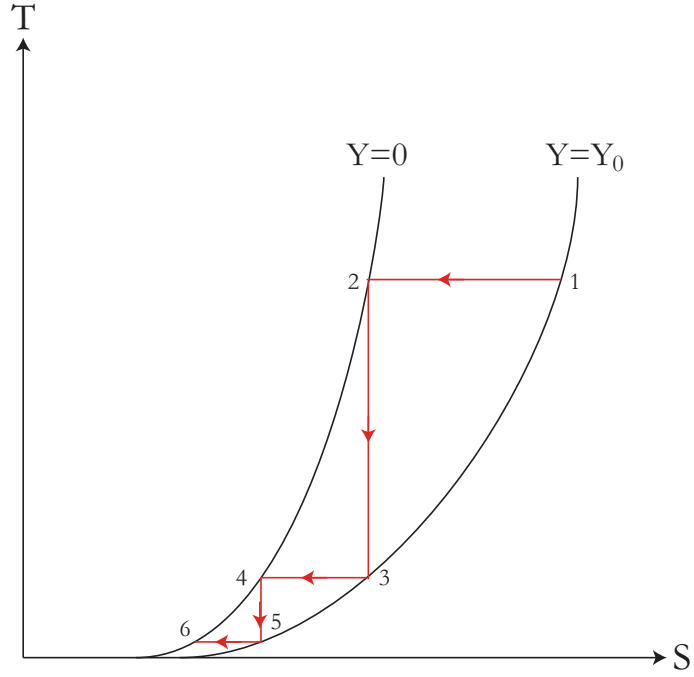


Figura 9.1: Demostración de la tercera ley de la termodinámica.

o si las variables independientes son (X, T, N) , tenemos que

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial X} \right)_{N, T=0} dX. \quad (9.3)$$

Así, si los estados $(Y, T = 0)$ y $(Y + dY, T = 0)$, ó $(X, T = 0)$ y $(X + dX, T = 0)$ son conectados por procesos reversibles entonces, por la tercera ley ($dS = 0$), y de esta forma

$$\left(\frac{\partial S}{\partial Y} \right)_{N, T=0} = 0, \quad (9.4)$$

y

$$\left(\frac{\partial S}{\partial X} \right)_{N, T=0} = 0. \quad (9.5)$$

Las ecuaciones (9.4) y (9.5) resultan ser satisfechas por sustancias reales.