

# Apuntes de termodinámica

Víctor Fuenzalida

3 de septiembre de 2020



# Índice general

<b>1. Notación</b>	<b>15</b>
1.1. Notación termodinámica	15
1.1.1. Funciones	15
1.1.2. Derivadas parciales	15
1.2. Diferencial y desarrollo de Taylor	16
1.2.1. Desarrollo en serie de Taylor	16
1.2.2. Diferencial	16
1.2.3. Forma estándar del diferencial	16
1.3. Funciones implícitas	17
1.3.1. La derivada inversa	17
1.3.2. La relación cíclica	18
1.4. Formas diferenciales	19
1.4.1. Unicidad del desarrollo en serie de Taylor	19
1.4.2. Diferencial exacto	19
1.4.3. Diferencial inexacto	20
<b>2. Definiciones</b>	<b>23</b>
2.1. Sistema, medio y universo local	23
2.1.1. Sistema físico	23
2.1.2. Medio	24
2.1.3. Universo local	24
2.2. Magnitudes extensivas	24
2.2.1. Tienen densidad	25
2.2.2. Son aditivas	25
2.2.3. Son transportables	26
2.3. Magnitudes intensivas	27
2.3.1. En general no tienen densidad	27
2.3.2. En general no son aditivas	27
2.3.3. En general no son transportables	27
2.3.4. El caso del volumen	28
2.4. Redefiniciones en términos de magnitudes extensivas	28
2.4.1. Interacción	28
2.4.2. Sistema aislado en el sentido termodinámico	28
2.4.3. La expansión libre	29
2.5. Estados, procesos y variables de estado	29

2.5.1.	Estados	29
2.5.2.	Procesos	31
2.5.3.	Variables de estado	31
2.5.4.	Procesos cíclicos	32
2.6.	Ligaduras	32
<b>3.</b>	<b>Sistemas macroscópicos y microscópicos</b>	<b>33</b>
3.1.	Estados microscópicos o configuraciones	33
3.1.1.	Ejemplos	34
3.2.	Estados macroscópicos o macroestados	34
3.2.1.	Configuraciones accesibles	35
3.2.2.	Número de configuraciones accesibles $\Omega$	36
3.3.	Propiedades de $\Omega$	37
3.4.	Equilibrio	38
3.4.1.	Equilibrio mecánico	38
3.4.2.	Equilibrio en un sistema P-V-T	39
3.4.3.	Equilibrio eléctrico	40
3.4.4.	Equilibrio químico	40
3.4.5.	Equilibrio térmico	40
3.4.6.	Equilibrio termodinámico	40
<b>4.</b>	<b>Entropía</b>	<b>43</b>
4.1.	Incertidumbre	43
4.1.1.	Eventos	43
4.1.2.	Función incertidumbre	44
4.1.3.	Incertidumbre promedio	45
4.1.4.	Propiedades de la función incertidumbre	46
4.2.	Entropía asociada a un conjunto de eventos	47
4.2.1.	Entropía “matemática”	47
4.2.2.	Entropía de información de Shannon	48
4.2.3.	Interpretación de la entropía de información de Shannon	49
4.3.	Entropía física	49
4.3.1.	Entropía de Gibbs	49
4.3.2.	Entropía de Boltzmann	50
4.3.3.	Axioma de equiprobabilidades a priori	50
4.3.4.	Propiedades de la entropía	51
4.3.5.	Interpretación de la entropía	51
<b>5.</b>	<b>Segunda ley</b>	<b>53</b>
5.1.	Sentido del tiempo	53
5.1.1.	Sentido del tiempo en un sistema complejo	53
5.1.2.	Sentido del tiempo en un sistema microscópico	54
5.1.3.	Sentido del tiempo en un sistema macroscópico	56
5.1.4.	Variación de entropía en la expansión libre	59
5.2.	La segunda ley	60

5.2.1.	Evolución de $\Omega$ al relajar ligaduras en un sistema aislado . . . . .	60
5.2.2.	Ley de crecimiento de la entropía en un sistema aislado . . . . .	61
5.2.3.	Principio de entropía máxima . . . . .	62
5.3.	Reversibilidad . . . . .	62
5.3.1.	Reversibilidad lógica . . . . .	62
5.3.2.	Reversibilidad e irreversibilidad física . . . . .	63
5.3.3.	Importancia de la reversibilidad e irreversibilidad . . . . .	65
5.4.	2ª ley: sistema que interactúa con el medio . . . . .	66
5.5.	2ª ley: disquisiciones . . . . .	68
5.5.1.	El día del sobregiro de la Tierra . . . . .	68
5.5.2.	Interpretaciones vagas . . . . .	68
5.5.3.	Interpretaciones riesgosas . . . . .	68
5.5.4.	interpretaciones equivocadas . . . . .	68
5.5.5.	Interpretaciones conjeturales . . . . .	69
5.6.	La distribución binomial para números grandes . . . . .	69
<b>6.</b>	<b>Energía: trabajo y calor</b> . . . . .	<b>73</b>
6.1.	Trabajo mecánico . . . . .	73
6.1.1.	Trabajo mecánico microscópico . . . . .	73
6.1.2.	Trabajo y procesos cuasiestáticos . . . . .	74
6.1.3.	Trabajo cuasiestático y no cuasiestático: diferencias . . . . .	76
6.1.4.	Trabajo cuasiestático PdV elemental . . . . .	77
6.1.5.	Trabajo cuasiestático PdV extendido . . . . .	78
6.1.6.	Trabajo PdV cíclico . . . . .	79
6.2.	Otras formas de trabajo . . . . .	80
6.2.1.	Tensión superficial . . . . .	80
6.2.2.	Trabajo eléctrico . . . . .	83
6.2.3.	Otras formas de trabajo . . . . .	84
6.3.	Calor . . . . .	84
6.3.1.	Las viejas teorías del <i>flogisto</i> y el <i>calórico</i> . . . . .	85
6.3.2.	El experimento de Joule . . . . .	87
6.3.3.	Definición operacional del calor . . . . .	89
6.3.4.	Propiedades del calor . . . . .	89
6.3.5.	Interpretación actual del calor . . . . .	90
6.4.	Primera ley de la termodinámica . . . . .	91
6.4.1.	Conservación de la energía . . . . .	91
6.4.2.	Conservación de la energía en Termodinámica . . . . .	92
6.4.3.	1ª Ley en términos de calor y trabajo . . . . .	93
6.4.4.	Conservación de energía en una colisión . . . . .	94
<b>7.</b>	<b>Temperatura absoluta</b> . . . . .	<b>97</b>
7.1.	Ley cero . . . . .	97
7.2.	Temperatura empírica . . . . .	98
7.2.1.	El termómetro de mercurio y la escala centígrada . . . . .	98
7.2.2.	Otros termómetros . . . . .	100

---

7.3.	Temperatura absoluta . . . . .	101
7.3.1.	Distribución de la energía entre dos sistemas . . . . .	101
7.3.2.	Definición de temperatura absoluta . . . . .	102
7.3.3.	Propiedades de la temperatura absoluta . . . . .	102
7.3.4.	Otras escalas y listado de temperaturas . . . . .	103
7.4.	Capacidades térmicas . . . . .	104
7.4.1.	Capacidad térmica a volumen constante $C_V$ . . . . .	105
7.4.2.	Capacidad térmica a presión constante $C_P$ . . . . .	105
7.4.3.	Calores específicos . . . . .	106
7.4.4.	Calorimetría . . . . .	107
7.4.5.	Fuente térmica . . . . .	108
7.5.	Transferencia reversible de entropía . . . . .	108
7.5.1.	Interacción térmica reversible, estados próximos . . . . .	109
7.5.2.	Interacción térmica reversible, estados arbitrarios . . . . .	110
7.5.3.	Teorema de Clausius . . . . .	111
7.6.	Ejemplos de transferencia de entropía . . . . .	111
7.6.1.	Entropía de calentamiento del agua de $T_o$ a $T_F$ , una etapa . . . . .	112
7.6.2.	Incremento de entropía del medio . . . . .	112
7.6.3.	Entropía del universo local . . . . .	113
7.6.4.	Calentamiento del agua en dos etapas . . . . .	114
<b>8.</b>	<b>Modelos simples</b> . . . . .	<b>117</b>
8.1.	Sólido con defectos . . . . .	117
8.1.1.	Configuraciones accesibles al sólido con defectos . . . . .	118
8.1.2.	Entropía del sólido con defectos . . . . .	118
8.1.3.	Energía del sólido con defectos . . . . .	119
8.1.4.	Densidad de vacantes en función de la temperatura . . . . .	120
8.1.5.	Ejemplo numérico . . . . .	120
8.2.	Gas ideal clásico . . . . .	121
8.2.1.	Configuraciones del gas . . . . .	121
8.2.2.	Separación del número de configuraciones accesibles $\Omega$ . . . . .	122
8.2.3.	Energía del gas . . . . .	122
8.2.4.	Asignación de las coordenadas . . . . .	123
8.2.5.	Entropía del Gas Ideal . . . . .	124
8.2.6.	Temperatura del gas ideal . . . . .	125
8.2.7.	Capacidad térmica del gas ideal . . . . .	125
8.2.8.	Presión del gas ideal . . . . .	125
8.2.9.	Ecuación de estado del gas ideal . . . . .	125
8.3.	Sólido vibrante . . . . .	127
8.3.1.	El sólido como un sistema de partículas y resortes . . . . .	127
8.3.2.	Energía del sólido vibrante . . . . .	127
8.3.3.	Energía cinética del sólido vibrante . . . . .	128
8.3.4.	Energía potencial del sólido vibrante . . . . .	128
8.3.5.	Energía total del sólido vibrante . . . . .	129
8.3.6.	Entropía del sólido vibrante . . . . .	129

8.3.7.	Capacidad térmica del sólido vibrante . . . . .	129
8.3.8.	Ley de Dulong y Petit . . . . .	130
<b>9.</b>	<b>Formalismo</b>	<b>131</b>
9.1.	Ecuación fundamental y magnitudes intensivas . . . . .	131
9.1.1.	Ecuación fundamental en la representación de energía . . . . .	131
9.1.2.	Variables intensivas . . . . .	132
9.1.3.	Potencial químico . . . . .	132
9.1.4.	Diferencial de la energía . . . . .	133
9.2.	Magnitudes medibles . . . . .	133
9.2.1.	Capacidad térmica a volumen constante $C_V$ . . . . .	133
9.2.2.	Capacidad térmica a presión constante $C_P$ . . . . .	134
9.2.3.	Otras capacidades térmicas . . . . .	134
9.2.4.	Coeficiente de dilatación térmica isobárico $\alpha$ . . . . .	135
9.2.5.	Coeficiente de compresibilidad isotérmica $\beta_T$ . . . . .	136
9.2.6.	Coeficiente de compresibilidad adiabática $\beta_S$ . . . . .	136
9.3.	Funciones termodinámicas . . . . .	137
9.3.1.	Definición de las funciones termodinámicas . . . . .	137
9.3.2.	Funciones termodinámicas en un sistema PVT . . . . .	138
9.3.3.	Variables naturales en un sistema PVT . . . . .	138
9.4.	Relaciones de Maxwell . . . . .	139
9.5.	Ecuaciones TdS . . . . .	140
9.5.1.	Ecuación TdS para S(T,V) . . . . .	140
9.5.2.	Ecuación TdS para S(T,P) . . . . .	140
9.6.	La ecuación de la energía . . . . .	140
9.6.1.	Cambio de temperatura en la expansión libre . . . . .	140
9.6.2.	El coeficiente de Joule . . . . .	141
9.6.3.	Ecuación de la energía . . . . .	141
9.7.	Condiciones de equilibrio y espontaneidad en términos de las funciones termodinámicas . . . . .	142
9.7.1.	Equilibrio y espontaneidad en un sistema aislado . . . . .	142
9.7.2.	Sistema adiabático a presión constante . . . . .	143
9.7.3.	Sistema rígido a temperatura constante . . . . .	144
9.7.4.	Sistema a presión y temperatura constantes . . . . .	144
9.8.	La ecuación de Euler . . . . .	145
9.8.1.	Potencial químico y función de Gibbs . . . . .	145
9.8.2.	Relación de Gibbs-Duhem . . . . .	146
9.9.	Interpretación de las funciones Termodinámicas . . . . .	146
9.9.1.	Función de Helmholtz . . . . .	146
9.9.2.	Entalpía . . . . .	147
<b>10.</b>	<b>Propiedades de los gases</b>	<b>149</b>
10.1.	Factor de compresibilidad . . . . .	149
10.2.	Ecuaciones viriales . . . . .	150
10.3.	Ecuación de van der Waals . . . . .	151

10.3.1. Estudio de la ecuación de van der Waals . . . . .	152
10.3.2. Ley de los estados correspondientes . . . . .	154
10.3.3. Ecuación de van der Waals como compresibilidad y virial . . . . .	155
10.4. Ecuación de estado de Redlich y Kwong (1949) . . . . .	155
10.4.1. Ecuación de Redlich-Kwong reducida . . . . .	156
10.4.2. Estudio de la ecuación de Redlich-Kwong . . . . .	156
10.4.3. Redlich-Kwong como ecuación virial . . . . .	157
10.4.4. Otras ecuaciones de estado con dos parámetros . . . . .	158
10.5. Procesos politrópicos . . . . .	158
10.6. Expansión libre o de Joule . . . . .	159
10.7. Proceso de Joule-Thomson . . . . .	159
10.7.1. Trabajo en el proceso de Joule-Thomson . . . . .	160
10.7.2. Isentálpicas de un gas . . . . .	161
10.7.3. Coeficiente de Joule-Thomson $\mu_{J-T}$ . . . . .	162
<b>11. Máquinas y Rendimiento</b> . . . . .	<b>167</b>
11.1. Antecedentes históricos . . . . .	167
11.1.1. Antigüedad . . . . .	167
11.1.2. Época preindustrial . . . . .	168
11.1.3. La máquina de Thomas Newcomen . . . . .	168
11.1.4. La máquina de vapor de Watt . . . . .	169
11.2. Rendimiento de las máquinas térmicas . . . . .	170
11.2.1. El enunciado de Kelvin-Plank . . . . .	170
11.2.2. La máquina de Carnot . . . . .	172
11.2.3. Rendimiento de la máquina de Carnot . . . . .	174
11.3. Máquinas frigoríficas . . . . .	177
11.4. Ciclo de Carnot . . . . .	178
11.4.1. Ciclo de Carnot genérico . . . . .	179
11.4.2. Ciclo de Carnot para un gas ideal . . . . .	180
11.5. El modelo endorreversible . . . . .	180
11.5.1. Transferencia térmica . . . . .	181
11.5.2. Balance de entropía . . . . .	182
11.5.3. Balance de energía . . . . .	182
11.5.4. Rendimiento de Chambadal-Novikov-Curzon-Albhorn . . . . .	183
11.6. Máquinas asimilables a térmicas . . . . .	184
11.7. Máquinas no asimilables a térmicas . . . . .	187
11.8. Máquinas: caso general . . . . .	191
11.8.1. Formas de energía . . . . .	191
11.8.2. Definición genérica de máquina . . . . .	192
11.8.3. Rendimiento de una máquina genérica real . . . . .	193
11.9. El computador como una máquina . . . . .	195
11.9.1. El primer computador electrónico . . . . .	195
11.9.2. Consideraciones preliminares . . . . .	196
11.9.3. La tendencia de Moore . . . . .	197
11.9.4. La tendencia de Koomey . . . . .	198



11.9.5. El límite de Landauer . . . . .	198
11.9.6. Más allá del límite de Landauer: computación reversible . . . . .	200
11.9.7. Límites impuestos por consideraciones energéticas . . . . .	201
<b>12. Equilibrio entre fases</b>	<b>203</b>
12.1. Fases . . . . .	203
12.1.1. Estados de agregación . . . . .	204
12.1.2. Sólidos cristalinos, amorfos y cuasiperiódicos . . . . .	205
12.1.3. Fases Cristalográficas . . . . .	207
12.1.4. Orden-desorden . . . . .	208
12.1.5. Otras fases . . . . .	209
12.1.6. Transiciones de fase . . . . .	209
12.2. Transiciones de fase de primer orden . . . . .	210
12.2.1. Definición . . . . .	210
12.2.2. Calor latente o entalpía de transición . . . . .	210
12.2.3. Transición líquido-vapor a temperatura constante . . . . .	210
12.2.4. Transición líquido-vapor a presión constante . . . . .	211
12.2.5. Curva de equilibrio de fases en el plano $PT$ . . . . .	212
12.2.6. Transición líquido-vapor en el plano $Pv$ : punto crítico . . . . .	212
12.3. Ecuación de Clapeyron . . . . .	213
12.3.1. Equilibrio entre fases . . . . .	213
12.3.2. Función de Gibbs . . . . .	214
12.3.3. Ecuación de Clapeyron para transiciones de primer orden . . . . .	214
12.3.4. Aproximación de Clausius-Clapeyron . . . . .	216
12.3.5. Humedad relativa . . . . .	216
12.3.6. Punto de rocío . . . . .	217
12.4. Número de fases en equilibrio . . . . .	217
12.4.1. Regla de las fases de Gibbs . . . . .	217
12.4.2. Teorema de Duhem . . . . .	219
12.5. Estados metaestables . . . . .	219
12.5.1. Efectos de la tensión superficial . . . . .	220
12.5.2. Ecuación de Laplace-Young . . . . .	220
12.5.3. Presión de vapor de una gota . . . . .	221
12.5.4. Vapor sobreenfriado . . . . .	221
12.5.5. Visión microscópica de la sobresaturación del vapor . . . . .	224
12.6. Transiciones de Fase de Segundo Orden . . . . .	225
<b>13. Física estadística</b>	<b>227</b>
13.1. Sistema a temperatura constante . . . . .	227
13.1.1. Probabilidad de una configuración . . . . .	228
13.1.2. La suma sobre estados $Z$ . . . . .	229
13.1.3. Sistemas independientes . . . . .	231
13.1.4. Sistemas continuos . . . . .	232
13.1.5. Cálculo de promedios . . . . .	234
13.1.6. Promedio de la energía . . . . .	234

---

13.2. Fluctuaciones . . . . .	235
13.2.1. Desviación cuadrática media de la energía . . . . .	235
13.2.2. Desviación la energía en N subsistemas iguales . . . . .	235
13.3. Entropía y función de Helmholtz . . . . .	236
13.3.1. Entropía . . . . .	237
13.3.2. Función de Helmholtz . . . . .	237
<b>14. Teoría cinética de los gases</b> . . . . .	<b>239</b>
14.0.1. Partícula libre en una caja . . . . .	239
14.0.2. Distribución de velocidades de Maxwell Boltzmann . . . . .	240
14.0.3. Coordenadas esféricas . . . . .	241
14.0.4. Distribución del módulo de la velocidad . . . . .	242
14.0.5. Teorema de equipartición de la energía . . . . .	244
14.0.6. Aplicaciones del teorema de equipartición . . . . .	245
14.0.7. Fallas del teorema de equipartición . . . . .	246
14.1. Colisiones con las paredes del recipiente . . . . .	247
14.1.1. Efusión . . . . .	248
14.1.2. Presión colisional . . . . .	250
14.2. Propiedades de transporte . . . . .	251
14.2.1. Sección eficaz . . . . .	252
14.2.2. Camino libre medio . . . . .	253
14.2.3. Difusión . . . . .	255
14.2.4. La ley de Fick . . . . .	256
14.2.5. Ecuación de continuidad . . . . .	258
14.2.6. Ecuación de difusión . . . . .	258
14.2.7. Difusión unidimensional, ejemplo . . . . .	259
14.2.8. Conducción térmica . . . . .	260
14.2.9. Ecuación del calor . . . . .	261
14.3. Integrales útiles . . . . .	264
<b>15. Radiación térmica</b> . . . . .	<b>265</b>
15.1. El cuerpo negro . . . . .	265
15.1.1. Realización experimental del cuerpo negro . . . . .	265
15.1.2. Emisividad . . . . .	266
15.1.3. Radiación en la cavidad . . . . .	266
15.2. Radiación en una caja . . . . .	267
15.2.1. Fotones . . . . .	267
15.2.2. Presión del gas de fotones . . . . .	268
15.2.3. Adiabáticas del gas de fotones . . . . .	269
15.3. Termodinámica de la radiación . . . . .	269
15.4. Ley de radiación de Stefan Boltzmann . . . . .	271
15.5. La ley de Plank . . . . .	271
15.5.1. La hipótesis de Plank . . . . .	271
15.5.2. Ondas estacionarias en una cavidad . . . . .	273
15.5.3. Condiciones de borde periódicas 1D . . . . .	273

---

15.5.4. Condiciones de borde periódicas 3D . . . . .	274
15.5.5. Número y densidad de modos . . . . .	274
15.5.6. Ley de radiación de Plank . . . . .	276

---

Estos apuntes corresponden al curso de termodinámica, a esta fecha código FI2004, dictado por el Departamento de Física de Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile.

Inicialmente como manuscrito en papel y luego en versiones de *libreoffice*, fueron concebidos como apuntes de clase para ser usados por el propio profesor. Estas versiones fueron luego puestas a disposición de los estudiantes, siendo ellos mismos quienes, hace años, solicitaron una versión más formal. Tanto es así, que un estudiante se tomó el trabajo de reescribir en Latex una versión antigua del capítulo de transiciones de fases, para convencerme de asumir el trabajo, que finalmente está aquí.

## ¿Qué es la termodinámica?

Vivimos en una época en la que el cuidado ambiental se ha convertido en una preocupación general del público. Sin embargo, no es un tema nuevo. Tengo el vívido recuerdo<sup>1</sup>, como niño de enseñanza básica en la década de los 60, de la exhibición de películas en el colegio a la hora de almuerzo. En alguna de ellas se mostraban, señalándolo como un serio problema ambiental, tuberías vertiendo líquidos de aspecto repulsivo en las aguas de los ríos, en esa época aun cristalinas. En los recreos se decía que había tantos ladrones que se habían robado la cordillera, que por la contaminación invernal no se veía. ¡Y esto ocurría ya a fines de los sesenta!

Es posible que esas vivencias empezaran tempranamente a desarrollar una conciencia ambiental, que pocos años después llevaría a enfrentamientos con los mayores por su costumbre de quemar las hojas caídas de los numerosos árboles del patio. Por increíble que parezca hoy, ese era entonces un procedimiento habitual y que nadie cuestionaba.

Con frecuencia en clases, y a veces fuera de la misma, menciono la siguiente serie de citas, en referencia a los efectos ambientales de la minería, área tan importante para nuestro país:

- *...los campos son devastados por las operaciones mineras.*
- *...cuando se lavan los minerales, el agua usada envenena las corrientes de agua... destruye los peces o los ahuyenta.*
- *Así como se ha dicho,... hay un gran detrimento de la minería que supera el valor de los metales producidos...*

Parecen comentarios recientes de detractores de la minería, pero pocos dejan de reaccionar con sorpresa al enterarse de que las citas provienen del libro *De re metallica*, de Georgius Agricola<sup>2</sup>, ¡publicado el año 1556! Entonces:

---

<sup>1</sup>Lo que no significa que fuera exactamente así, el cerebro cambia con el tiempo y va cambiando los recuerdos, los que no son necesariamente confiables. Ni siquiera los testigos presenciales de un evento lo son. Esta situación fue dramatizada por Akira Kurosawa en su película *Rashōmon*, donde los testigos de un asesinato y *el propio difunto* entregan versiones incompatibles.

<sup>2</sup>Georg Bauer (1494-1555), en esa época era de “buen gusto” latinizar los nombres. Estudió la metalurgia, la minería y la mineralogía

- 
- Los problemas ambientales son antiguos
  - Fueron identificados por los técnicos
  - Persisten hasta ahora

Pero ¿qué tiene la termodinámica que ver con eso? La termodinámica fue presumiblemente la primera rama de la ciencia que se ocupó científicamente de estudiar el uso óptimo de los recursos. Precisamente se inició a partir de un estudio del ingeniero francés Sadi Carnot sobre el rendimiento de las máquinas de vapor. Actualmente, axiomatizada y formalizada -como en estos apuntes- puede verse lejana de su origen práctico.

En cuanto a la estructura de los apuntes, sigue un orden formal, agrupando por temas y no coincide necesariamente con el orden en que se trata la materia en clases, este último influenciado por consideraciones docentes y el intento de coordinar con otros profesores. A modo de ejemplo, no se enseña un capítulo 1 sobre notación o relaciones matemáticas, sino que se desarrollan inmediatamente antes de necesitarlas durante una clase. Desde el punto de vista lógico parece mejor agruparlas temáticamente en los apuntes.

Se ha hecho un esfuerzo por evitar el uso de anglicismos, si se me pasó alguno, ¡por favor, avisen!



# Capítulo 1

## Notación

El propósito de esta sección es normalizar la notación utilizada en el texto e introducir el uso de derivadas parciales, particularmente la inversa, en un conjunto de variables no todas independientes.

### 1.1. Notación termodinámica

#### 1.1.1. Funciones

En matemáticas, así como en la mayor parte de la física -excepto la termodinámica- una función de varias variables se define en términos del *orden* de sus argumentos, lo que quiere decir que, por ejemplo, si  $f(x_1, x_2) = x_1 + 3x_2^2$ , entonces  $f(x_2, x_1) = x_2 + 3x_1^2$ . En termodinámica, en cambio, es frecuente que la función está definida en términos del *nombre* de las variables. Esto quiere decir que si, por ejemplo,  $u(P, T) = \alpha P + nRT$ , donde  $\alpha$  y  $n$  son constantes, entonces  $u(T, P) = \alpha P + nRT$  sin importar el orden en que se coloquen las variables.

#### 1.1.2. Derivadas parciales

La derivada parcial de una función  $f(x, y)$  con respecto a la variable  $x$  se denota generalmente como:

$$\frac{\partial f}{\partial x}$$

En termodinámica es muy frecuente usar cambios de variables, por lo que es importante destacar explícitamente cuál es la variable con respecto a la cual no se deriva, debido a la cual se escribe:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y \tag{1.1}$$

a fin de indicar explícitamente cuál es la otra variable. Desde luego eso es completamente equivalente a poner:

$$\frac{\partial f(x, y)}{\partial x}$$

---

pero se usará la *forma termodinámica* 1.1 para que la forma de las ecuaciones sea consistente con la literatura.

## 1.2. Diferencial y desarrollo de Taylor

### 1.2.1. Desarrollo en serie de Taylor

Considerar una función de dos (o más) variables  $f(\vec{r}) = f(x, y)$ . Su desarrollo en serie de Taylor en torno al punto  $(x_o, y_o)$  considerando un incremento  $\vec{h} = (h_x, h_y)$ , usando la notación termodinámica para las derivadas parciales, es:

$$f(\vec{r} + \vec{h}) - f(\vec{r}) = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y h_x + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x h_y + O(h^2)$$

donde  $O(h^2)$ <sup>1</sup> denota términos de orden cuadrático y superior en  $\vec{h}$ . Este desarrollo aproxima satisfactoriamente a la función si  $h$  (es decir  $|\vec{h}|$ ) es suficientemente pequeño.

### 1.2.2. Diferencial

Se define el *diferencial*  $df(x, y)|_{\vec{h}}$ , de la función  $f$ , de incremento  $\vec{h}$ , en torno al punto  $\vec{r} = (x, y)$  como la parte lineal del desarrollo en serie de Taylor, es decir

$$df(x, y)|_{\vec{h}} = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y h_x + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x h_y$$

que se denotará solamente como  $df$ .

### 1.2.3. Forma estándar del diferencial

Considerar la función  $x$  que proyecta el vector  $\vec{r} = (x, y)$  sobre la variable  $x$ , es decir  $x(x, y) = x$ . Se calculará su diferencial usando la definición:

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial x}\right)_y h_x + \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_x h_y$$

Al ser  $x$  e  $y$  variables independientes es claro que  $\partial x/\partial x = 1$  y que  $\partial x/\partial y = 0$ , con lo cual la expresión anterior se reduce a:

$$dx = 1 \times h_x + 0 \times h_y = h_x$$

---

<sup>1</sup>Estrictamente, la notación  $O(h^2)$  significa que el límite

$$\lim_{h \rightarrow 0} \frac{O}{h^2}$$

existe (es finito).



---

De manera análoga,  $dy = h_y$ . De este modo la ecuación que define el diferencial puede reescribirse como:

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy \quad (1.2)$$

expresión que aparecerá con profusión en este texto y que representa una buena aproximación al desarrollo en serie de Taylor cuando el incremento  $\vec{h} = d\vec{r} = (dx, dy)$  es suficientemente pequeño.

### 1.3. Funciones implícitas

En termodinámica es frecuente encontrar descripciones en que una variable se describe en función de otras de manera implícita, es decir, no existe necesariamente una expresión explícita que defina, por ejemplo,  $x_3 = x_3(x_1, x_2)$ , sino una relación de la forma

$$F(x_1, x_2, x_3) = 0$$

que permite expresar (no necesariamente despejar explícitamente) una de las variables  $x_1, x_2, x_3$  en términos de las otras dos implícitamente.

#### 1.3.1. La derivada inversa

Sea  $F_1$  la derivada de  $F$  con respecto a la primera variable, es decir la primera que aparece como argumento de  $F$  (esta es la notación matemática usual)  $F_2$  y  $F_3$  se definen en forma análoga. Considerar primero que arbitrariamente se elige expresar la variable  $x_1$  en términos de las otras dos, es decir, poner  $x_1 = x_1(x_2, x_3)$ . Entonces la ecuación anterior se puede reescribir:

$$F(x_1(x_2, x_3), x_2, x_3) = 0, \quad (1.3)$$

donde  $x_2$  y  $x_3$  son las variables independientes. Derivando esta ecuación con respecto a  $x_2$ , aplicando la regla de la cadena y usando la notación termodinámica para las derivadas parciales, queda:

$$F_1 \left(\frac{\partial x_1}{\partial x_2}\right)_{x_3} + F_2 = 0 \quad (1.4)$$

o bien

$$\frac{F_2}{F_1} = - \left(\frac{\partial x_1}{\partial x_2}\right)_{x_3} \quad (1.5)$$

De manera análoga, si se elige despejar  $x_2$  en términos de las otras variables  $x_2 = x_2(x_1, x_3)$ , lo que equivale a intercambiar los índices 1 y 2, se obtiene:

$$\frac{F_1}{F_2} = - \left(\frac{\partial x_2}{\partial x_1}\right)_{x_3}$$

Combinando las últimas dos ecuaciones se desprende que:

$$\left(\frac{\partial x_1}{\partial x_2}\right)_{x_3} = \frac{1}{\left(\frac{\partial x_2}{\partial x_1}\right)_{x_3}} \quad (1.6)$$

Esta expresión debe usarse con *sumo cuidado*, puesto que es *falsa en general* y solamente se cumple si es posible despejar una de las variables en función de las otras. Esta expresión no depende del número de variables, es decir, si  $x_1 = x_1(x_2, x_3, x_4, x_5, \dots)$ :

$$\left(\frac{\partial x_1}{\partial x_2}\right)_{x_3, x_4, x_5, \dots} = \frac{1}{\left(\frac{\partial x_2}{\partial x_1}\right)_{x_3, x_4, x_5, \dots}} \quad (1.7)$$

### 1.3.2. La relación cíclica

Considerar la misma situación anterior, nuevamente la ecuación (1.3) que permite expresar una variable en términos de las otras dos, lo que ahora se se hace sucesivamente, eligiendo primero  $x_1 = x_1(x_2, x_3)$ , luego  $x_2 = x_2(x_3, x_1)$  y finalmente  $x_3 = x_3(x_2, x_1)$ . Esto equivale simplemente a rotar los índices en la ecuación (1.5), lo que conduce a las tres ecuaciones:

$$\begin{aligned} F_1/F_2 &= - \left(\frac{\partial x_1}{\partial x_2}\right)_{x_3} \\ F_2/F_3 &= - \left(\frac{\partial x_2}{\partial x_3}\right)_{x_1} \\ F_3/F_1 &= - \left(\frac{\partial x_3}{\partial x_1}\right)_{x_2} \end{aligned}$$

Multiplicando término a término y cancelando, se deduce que:

$$\left(\frac{\partial x_1}{\partial x_2}\right)_{x_3} \left(\frac{\partial x_2}{\partial x_3}\right)_{x_1} \left(\frac{\partial x_3}{\partial x_1}\right)_{x_2} = -1, \quad (1.8)$$

expresión conocida como *relación cíclica*. Es necesario insistir en que esta relación no es aplicable si las tres variables son independientes, sino solo en el caso de que dos de ellas puedan serlo, consistentemente con la ecuación (1.3). Contrariamente a la derivada inversa, esta relación sí depende del número de variables. Es fácil convencerse de que si hay cuatro variables, con tres independientes, de modo que estén ligadas a través de la relación:  $F(x_1, x_2, x_3, x_4) = 0$ , la relación cíclica correspondiente será:

$$\left(\frac{\partial x_1}{\partial x_2}\right)_{x_3, x_4} \left(\frac{\partial x_2}{\partial x_3}\right)_{x_4, x_1} \left(\frac{\partial x_3}{\partial x_4}\right)_{x_1, x_2} \left(\frac{\partial x_4}{\partial x_1}\right)_{x_2, x_3} = +1$$

---

## 1.4. Formas diferenciales

Sean  $A(x, y)$  y  $B(x, y)$  dos funciones de  $x$  e  $y$ , y  $dx$  y  $dy$  los diferenciales definidos anteriormente. La magnitud

$$w = A(x, y)dx + B(x, y)dy \quad (1.9)$$

se denomina *forma diferencial lineal de primer orden*. Esta forma diferencial en general *no es* un diferencial en el sentido definido en la ecuación (1.2).

### 1.4.1. Unicidad del desarrollo en serie de Taylor

En los razonamientos termodinámicos es frecuente que confluyan informaciones diferentes. Así, por ejemplo, en algún caso es posible saber que una magnitud es función de dos variables:  $f = f(x, y)$  y por lo tanto su diferencial será:

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy$$

Es posible que por motivos físicos se deduzca independientemente que  $df$  sea una forma diferencial de la forma:

$$df = A(x, y)dx + B(x, y)dy$$

Restando ambas ecuaciones se llega a:

$$\left[\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y - A\right] dx + \left[\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x - B\right] dy = 0$$

expresión idénticamente nula, es decir, se anula para cualquier valor de  $x$  e  $y$ , no para algunos en particular. Puesto que  $dx$  y  $dy$  son linealmente independientes y recordando que si una combinación lineal de vectores linealmente independientes es nula se deben anular los coeficientes, se concluye que es posible identificar:

$$A(x, y) = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y \quad \text{y} \quad B(x, y) = \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x \quad (1.10)$$

Este resultado se usará en numerosos razonamientos termodinámicos.

### 1.4.2. Diferencial exacto

En el párrafo anterior se supuso que la forma diferencial coincidía con el diferencial de una función, pero este no es el caso general. Es válido preguntarse bajo qué condiciones esto es así, es decir, dada una forma diferencial  $w$ , ¿existe alguna función  $\phi(x, y)$  tal que  $w = d\phi$ ? En este párrafo se establecerán las condiciones para que sea así. Supóngase primero que dicha función existe, por lo tanto

$$\begin{aligned} d\phi &= \left(\frac{\partial \phi}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial \phi}{\partial y}\right)_x dy \\ &= w = Adx + Bdy \end{aligned}$$

---

Luego, por el párrafo anterior, debe ser:

$$A(x, y) = \left( \frac{\partial \phi}{\partial x} \right)_y$$
$$B(x, y) = \left( \frac{\partial \phi}{\partial y} \right)_x$$

Ahora se hace uso de la simetría de las derivadas parciales cruzadas, que establece que si las derivadas existen y son continuas, entonces (en notación matemática estándar):

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

Reemplazando las derivadas de primer orden en términos de las funciones  $A(x, y)$  y  $B(x, y)$  se reescribe:

$$\frac{\partial A(x, y)}{\partial y} = \frac{\partial B(x, y)}{\partial x}$$

que en notación termodinámica quedará:

$$\left( \frac{\partial A}{\partial y} \right)_x = \left( \frac{\partial B}{\partial x} \right)_y \quad (1.11)$$

El razonamiento anterior se interpreta del siguiente modo: si existe una función  $\phi$  tal que la forma diferencial  $w$  sea el diferencial de  $\phi$ , entonces las derivadas cruzadas *deben* ser iguales. En este caso se dice que la forma diferencial  $w$  es un diferencial *exacto*.

### 1.4.3. Diferencial inexacto

En el caso anterior, si no se cumpliera la igualdad de las derivadas cruzadas, entonces no existe una función cuyo diferencial coincida con la forma diferencial  $w$  (teorema del contrareciproco). En términos simbólicos:

$$\left( \frac{\partial A}{\partial y} \right)_x \neq \left( \frac{\partial B}{\partial x} \right)_y \implies \nexists \phi \setminus w = d\phi$$

En este caso se dice que  $w$  es una forma diferencial inexacta (o un diferencial inexacto). La expresión *inexacto* puede originar alguna confusión, pues la inexactitud suele asociarse a errores o aproximaciones, significado que no tiene ninguna relación con la definición usada aquí. Inexacto en el presente contexto significa solamente que no existe una función escalar de la que la forma diferencial pueda derivarse como un diferencial.

Es importante notar que estas definiciones, diferenciales exactos e inexactos, se corresponden correctamente con las condiciones físicas. En mecánica, por ejemplo, es posible definir una función de energía potencial gravitacional  $U(x, y, z)$  que origina un diferencial

$$dU = \frac{\partial U}{\partial x} dx + \frac{\partial U}{\partial y} dy + \frac{\partial U}{\partial z} dz$$

---

que naturalmente es exacto. Por otra parte, el trabajo infinitesimal realizado por una fuerza  $\vec{F}(x, y, z)$  cualquiera es una forma diferencial:

$$w = \vec{F} \cdot d\vec{r} = F_x dx + F_y dy + F_z dz$$

la que en general no se puede derivar de una energía, a menos que se trate de una fuerza conservativa. La interpretación es que si la fuerza no es conservativa, el trabajo realizado por ella sobre una partícula no depende solamente de las posiciones inicial y final (seis magnitudes), sino de la trayectoria, es decir, depende de todas las posiciones intermedias también.



# Capítulo 2

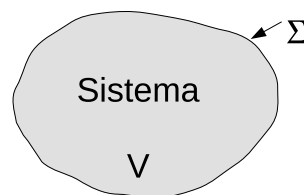
## Definiciones

La mayor parte del vocabulario usado en termodinámica consiste en palabras de uso habitual en el lenguaje diario, que, no obstante, adquieren un significado técnico preciso en la disciplina. Por ese motivo se establece en esta sección las definiciones de algunos conceptos básicos a fin de normalizar sus significados en el contexto de estos apuntes.

### 2.1. Sistema, medio y universo local

#### 2.1.1. Sistema físico

Se entiende por *sistema físico* o simplemente *sistema* a una región del espacio bajo estudio, con todo lo que contiene. Esta región ocupa un volumen acotado  $V$  y está rodeada por una superficie cerrada  $\Sigma$  también acotada (el símbolo  $S$  se reservará para otro uso).



La frontera  $\Sigma$  del sistema es una superficie matemática, en el sentido de no tener volumen. Si la frontera física real del sistema es de interés físico en un problema específico dado, se la debe considerar explícitamente como un nuevo sistema.

#### Sistema aislado

Dentro de los muchos sistemas posibles es especialmente importante el *sistema aislado*. Su definición convencional es como aquel sistema que no interactúa con otros sistemas, definición que adolece de un defecto formal. Al margen de que se trata de una idealización y de que tal sistema, estrictamente hablando, no existe, si existiera sería inútil: no podríamos interactuar con él y ¡ni siquiera podríamos saber que existe! Más adelante se redefinirá este concepto en términos termodinámicos, por ahora se aceptará que es un sistema que interactúa muy débilmente con otros sistemas, por lo que sus propiedades cambian muy poco en relación a la duración y precisión del experimento.

### 2.1.2. Medio

También llamado *ambiente* o *alrededores* de un sistema. Se entiende por tal al conjunto de todos los otros sistemas que interactúan de manera apreciable con el sistema bajo estudio, con interacción significativa dentro de la precisión establecida.

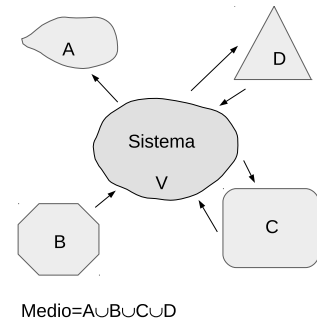


Figura 2.2: Medio: conjunto de sistemas que interactúan con uno dado.

### 2.1.3. Universo local

Es el conjunto del sistema y el medio, simbólicamente  $U = A \cup M_A$  como en la fig. ???. Se introduce el adjetivo *local* para despojarlo de cualquier connotación cosmológica. Si bien, por economía de palabras, muchas afirmaciones termodinámicas se refieren al *universo*, debe siempre entenderse que se refieren al universo local definido aquí.



Figura 2.3: Universo=Sistema ∪ Medio.

## 2.2. Magnitudes extensivas

No se entrará aquí en la discusión sobre el significado de magnitud física, en su lugar, parafraseando el vocabulario internacional de metrología <http://www.bipm.org/> se aceptará que es aquella propiedad de un sistema que puede ser expresada cuantitativamente.

En termodinámica las magnitudes físicas se clasifican principalmente en dos grupos particularmente importantes, *extensivas* e *intensivas*. Las primeras, en particular, denotadas como  $X$  (mayúscula), juegan un papel central en la descripción termodinámica. Como es frecuente en física, se dará una definición operacional, es decir, un conjunto de reglas que permiten identificar a una magnitud extensiva.

Para empezar, se establece preliminarmente que son magnitudes análogas en cierto modo a la masa, y se las podría llamar *tipo masa*, ya que la masa es el arquetipo de las variables extensivas. También podrían ser llamadas *tipo substancia*, porque las propiedades que se enumera a continuación son propias de una substancia entendida como algo material. Su propiedad básica es *ser cuantificable*. El uso correcto del lenguaje proporciona ayuda al poder decirse que *existen, hay, están contenidas* en el sistema, es decir, es posible establecer su localización espacial en el interior de la superficie cerrada  $\Sigma_V$  que encierra al volumen  $V$ . Así la masa es una propiedad extensiva de un sistema, al estar contenida en este. El peso, en cambio, no lo es, al tratarse de la fuerza de interacción gravitacional entre el sistema y otro sistema. Sería inapropiado decir *hay una fuerza*, la afirmación correcta es: un sistema *ejerce una fuerza* sobre otro. En el caso de la figura, la fuerza de atracción gravitacional del Sol sobre la Tierra no está contenida en uno u otra, sino que resulta de



la interacción entre ambos, como indica la figura 2.4.

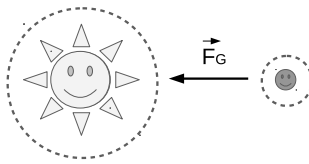


Figura 2.4: La fuerza  $\vec{F}$  no es una magnitud extensiva

### 2.2.1. Tienen densidad

Al estar contenidas en una región del espacio, el sistema, se les puede asociar una densidad volumétrica  $\rho_X = X/V$ . Algunos ejemplos son:

1. La masa  $M$ , a la que se asocia una densidad de masa  $\rho_M = \frac{M}{V}$
2. La carga  $\Theta$  (no se usa  $Q$  porque este símbolo se usará para referirse al calor), a la que se asocia una densidad de carga  $\rho_\Theta = \frac{\Theta}{V}$
3. La energía  $E$ , a la que se asocia una densidad de energía  $\rho_E = \frac{E}{V}$
4. El número de partículas  $N$ , al que se asocia una densidad de partículas  $\rho_N = \frac{N}{V}$ . En este caso  $\rho_N$ , usualmente denotada por  $n$ , no es independiente de  $\rho_M$ .
5. Es posible que la magnitud extensiva en cuestión sea vectorial, por ejemplo, el momento lineal  $\vec{p} = m\vec{v}$ . En este caso la densidad correspondiente es vectorial:  $\vec{\rho}_{\vec{p}} = \frac{\vec{p}}{V}$

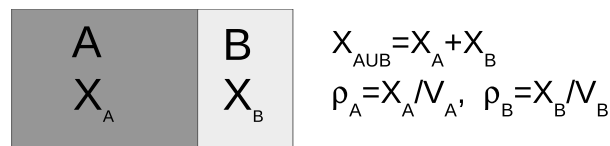


Figura 2.5:  $X$  denota a una magnitud extensiva

### 2.2.2. Son aditivas

La magnitud extensiva  $X$  contenida en un sistema es la suma de las contenidas en sus partes. Considerar un sistema constituido por dos subsistemas  $A$  y  $B$ , es decir  $C = A \cup B$ , entonces  $X_C = X_A + X_B$ . Ejemplos siguen siendo los proporcionados más arriba, lo interesante es que ahora varios contraejemplos permiten identificar magnitudes como no extensivas.

1. La velocidad no es aditiva. Si un sistema está constituido por dos partículas (subsistemas) de velocidades  $\vec{v}_1$  y  $\vec{v}_2$  no tiene sentido definir una velocidad del sistema

---

como  $\vec{v}_{sistema} = \vec{v}_1 + \vec{v}_2$ . Efectivamente, en mecánica se define la velocidad del centro de masas como

$$\vec{v}_{CM} = \frac{m_1\vec{v}_1 + m_2\vec{v}_2}{m_1 + m_2},$$

es decir, se acepta que las magnitudes aditivas son los momentos lineales y se desprende que la velocidad no es una magnitud extensiva.

2. La temperatura  $T$  tampoco es aditiva, si una taza contiene un líquido a la temperatura  $T_1$  y otra a la temperatura  $T_2$ , no tiene sentido afirmar que la temperatura del conjunto sea  $T = T_1 + T_2$

### 2.2.3. Son transportables

Las magnitudes extensivas pueden ser transportadas, es decir, al trasladar un sistema se trasladan con él las magnitudes extensivas contenidas en él, lo que permite definir *corrientes*. Esto se visualiza a través de algunos ejemplos:

1. La masa tiene asociada una corriente de masa, generalmente denominada *flujo de masa*, definida por  $I_M = dM/dt$ . Se interpreta como la masa que ingresa al sistema en la unidad de tiempo.
2. La carga  $\Theta$  tiene asociada una corriente de carga, generalmente denominada *corriente eléctrica*, definida por  $I_\Theta = d\Theta/dt$ . Se interpreta como la carga que ingresa al sistema en la unidad de tiempo, y es una magnitud conocida en términos de la carga transportada de un sistema a otro a través de un conductor eléctrico. La expresión flujo de carga, menos frecuentemente usada, es igualmente correcta.
3. La energía tiene asociada una corriente de energía, usualmente denominada *flujo de energía*, definida por  $I_E = dE/dt$  y que se interpreta como la energía que ingresa al sistema en la unidad de tiempo.
4. Es interesante el caso del momento lineal, que, al ser un vector, tiene asociada una corriente vectorial

$$\vec{I}_{\vec{p}} = \frac{d\vec{p}}{dt}.$$

Según la mecánica, la fuerza se relaciona con el momento lineal a través de:

$$\vec{F} = \frac{d\vec{p}}{dt}.$$

Entonces, la corriente de momentum no es nada más que la fuerza.

Estas consideraciones permiten observar que, al menos en algunos aspectos, la termodinámica proporciona una visión unificadora de diferentes ramas de la física. La electricidad como asociada al transporte de una magnitud extensiva denominada carga eléctrica, la mecánica como el transporte de una magnitud extensiva denominada fuerza, etc.

---

## 2.3. Magnitudes intensivas

Existe una definición formal de las magnitudes intensivas, la que entregará en la sección 9.1. Por ahora es conveniente presentar su interpretación física como magnitudes con propiedades diferentes a las de las extensivas.

En primer lugar, no siempre se puede decir que estén contenidas en el interior de un sistema. En efecto, ¿puede decirse que la velocidad de una partícula está contenida en la partícula, o en el sistema que la contiene? ¿Y el caso de la temperatura? La respuesta es dudosa, y esa duda indica que puede tratarse las magnitudes complementarias o intensivas. La situación es más clara se da en el caso de la fuerza, la que no está contenida en un sistema sino que describe la interacción *entre* dos sistemas. Por contraposición a las extensivas, las magnitudes intensivas:

### 2.3.1. En general no tienen densidad

En efecto, estas magnitudes, al no poderse localizarse en una región del espacio, carecen en general de densidad. No obstante, hay magnitudes intensivas que en algunas situaciones particulares pueden estar asociadas a una densidad, es el caso de la fuerza  $\vec{F}$  a la que en contextos apropiados se le puede asociar una densidad de fuerza, como la densidad de fuerza electromagnética:

$$\vec{f}_{EM} = \frac{d\vec{F}_{EM}}{dV} = \rho_{\Theta}(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}),$$

donde  $\vec{E}$  es el campo eléctrico,  $\vec{v}$  la velocidad con que se mueve localmente la velocidad de carga  $\rho_{\Theta}$  y  $\vec{B}$  el campo magnético. Resulta en cambio muy difícil imaginar una densidad de temperatura o una de presión.

### 2.3.2. En general no son aditivas

Ya se mencionó como contraejemplos de magnitudes extensivas a la velocidad y la temperatura. El caso de la fuerza sigue siendo rebelde, porque la fuerza sí posee propiedades de aditividad: la fuerza total ejercida sobre un sistema de partículas efectivamente es la suma de las fuerzas ejercidas sobre cada una de las partículas.

### 2.3.3. En general no son transportables

En este caso parece claro que la fuerza no es transportable: ¿es posible guardar una fuerza dentro de una maleta y transportarla? No, porque la fuerza nuevamente es una interacción entre dos sistemas. No es igualmente evidente que la temperatura o la velocidad no puedan ser transportadas dentro de la maleta.

Las ambigüedades anteriores serán resueltas de manera unívoca al establecer la definición formal de magnitud intensiva, como asociada matemáticamente a una magnitud extensiva, en la sección correspondiente. Por ahora baste considerar que las magnitudes extensivas dependen del tamaño del sistema, mientras que las intensivas no lo hacen: la

---

presión de la atmósfera es la misma, sea que consideremos un centímetro cuadrado o un metro cuadrado.

### 2.3.4. El caso del volumen

Hay casos que no se pueden resolver directamente por medio de el procedimiento operacional. El volumen de un sistema, ¿es una variable extensiva? Parece que se puede aceptar que esté contenido en el sistema y es fácil reconocer que es aditivo. La existencia de una densidad, que por definición debe ser la unidad adimensional, es formalmente aceptable. Queda por precisar si es transportable, en el sentido de transferible. En efecto lo es, si el volumen de un sistema crece a consecuencia del decremento del volumen de otro, podemos aceptar que el segundo transfirió volumen al primero. Si bien la rigurosidad formal puede parecer discutible, es práctico, conveniente y no arrastra a ninguna contradicción aceptar que *el volumen es una magnitud extensiva*. Por motivos similares se acepta a la superficie de un sistema como variable extensiva, aunque la densidad como superficie por unidad de volumen no parezca satisfactoria a primera vista. Examinándolo con mayor cuidado, y considerando por ejemplo un muestra de polvo fino, se observa que cada grano tiene superficie y que el área total de la muestra es la suma de las áreas de todos los granos. Existe incluso una técnica experimental (denominada BET) para medir esta área.

Finalmente, no todas las variables físicas pueden ser clasificadas como extensivas o intensivas. El tiempo, por ejemplo, no parece corresponder a ninguna de las dos.

## 2.4. Redefiniciones en términos de magnitudes extensivas

### 2.4.1. Interacción

Se dirá que dos sistemas interactúan si intercambian magnitudes extensivas en una cantidad significativa en relación a una precisión arbitrariamente establecida y durante el tiempo de la observación. Esta definición es menos restrictiva que lo que parece a primera vista, siendo en realidad general. En el caso de la figura Sol-Tierra, estos están efectivamente intercambiando momentum lineal. En mecánica dos cuerpos interactúan cuando uno ejerce fuerza sobre el otro y viceversa, en cuyo caso, según la segunda ley de Newton, están intercambiando momento lineal o angular. Desde ya todas las interacciones mecánicas están incluidas en esta definición. Se desafía al lector a encontrar un ejemplo de interacción que no esté asociado a una transferencia de magnitudes extensivas.

### 2.4.2. Sistema aislado en el sentido termodinámico

Se denominará de este modo, aunque generalmente se abrevie como *sistema aislado* a un sistema que no intercambia magnitudes extensivas con el medio más allá de una precisión dada. Inversamente, se puede decir que el sistema puede intercambiar magnitudes extensivas con el medio siempre que ese intercambio se encuentre por debajo del límite de detección, lo que está determinado por la precisión y duración del mismo.

### 2.4.3. La expansión libre

Un ejemplo que ilustra el concepto anterior es uno de los *experimentos pensados* más comunes de la termodinámica: la expansión libre representada en la figura 2.6. Se trata de dos sistemas aislados termodinámicamente del medio e, inicialmente, entre ellos. Ambos contienen gases, puede ser el mismo gas, a presiones diferentes: en particular el volumen de la derecha puede estar vacío. Los dos sectores están conectados a través de una válvula. En estricto sentido, es imposible que la válvula pueda ser abierta sin violar la condición de aislamiento del medio. En el sentido termodinámico, sin embargo, lo que importa es que la acción de abrir la válvula, acción que debe ser ejecutada por un agente externo, es decir el medio, esté o no asociada a un intercambio detectable de magnitudes extensivas. Desde este punto de vista, siempre que la acción de abrir la válvula no implique entregar al sistema una energía significativa en relación a la energía contenida en el sistema, es posible abrir la válvula sin violar la condición de aislamiento en el sentido termodinámico.

Para fijar ideas, si el volumen es del orden de un litro, a presión y temperatura ambiente, y sabiendo que la densidad del aire es de aproximadamente  $1\text{kg}/\text{m}^3$ , la masa  $m$  de aire encerrado será de 0,001 kg. Suponiendo que la velocidad molecular promedio es del orden de la velocidad del sonido,  $c_s \approx 340\text{m}/\text{s}$ , la energía cinética contenida en el recipiente es  $K = \frac{1}{2}mc_s^2 \approx 60\text{J}$ . Por otra parte, si se supone una observación de gran precisión, por ejemplo 1 ppm, inalcanzable en la mayoría de los experimentos usuales, se debe pedir que el accionar de la válvula requiera de un suministro de energía menor que  $60/1000000 = 6 \times 10^{-5}\text{J}$ . Esto puede resultar difícil, pero en principio se puede lograr de una manera complicada: usar válvulas de diferente tipo (diferente suministro de energía) y extrapolar a valor cero.

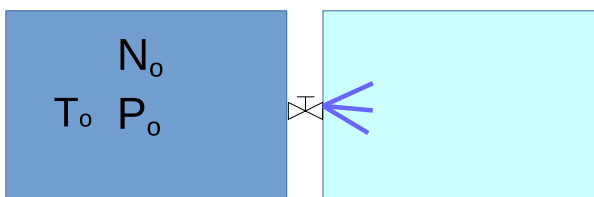


Figura 2.6: *Expansión libre: el gas se encuentra inicialmente confinado a la izquierda, hasta que se abre la válvula*

## 2.5. Estados, procesos y variables de estado

### 2.5.1. Estados

Se dice que un sistema se encuentra en un *estado* si es posible proveer un listado suficiente de los valores de las magnitudes físicas del mismo, donde suficiente significa que todas las demás magnitudes físicas puedan derivarse de las previamente especificadas. La especificación a que se hace referencia supone un sistema clásico, puesto que la descripción en un sistema cuántico es diferente.

Un ejemplo inmediato lo constituye la especificación del estado de una partícula en mecánica, donde generalmente se busca expresar la trayectoria de la partícula en función

del tiempo  $\vec{x}(t)$ . Por otra parte, la especificación del estado de la partícula en *un instante dado* requiere especificar seis números, correspondientes a las coordenadas y momento lineal  $\vec{x}$  y  $\vec{p}$ , ya que se requiere de ambos para encontrar la energía de la misma.

Esta forma de análisis también se usa en mecánica, considerando al tiempo como un parámetro que se elimina para expresar el momentum en función de las coordenadas (o al revés), lo que se denomina representación en el *espacio de fases*. A modo de ejemplo considerar el movimiento de una masa atada a un resorte, que experimenta un movimiento armónico simple descrito por:

$$\begin{aligned}x(t) &= x_o \text{sen}(\omega t) \\ p(t) &= mx_o\omega \text{cos}(\omega t)\end{aligned}$$

donde  $\omega = \sqrt{K/m}$  es la frecuencia angular,  $K$  la constante del resorte (de masa despreciable) y  $m$  la masa de la partícula, siendo  $x_o$  la amplitud. Es posible eliminar el tiempo entre ambas ecuaciones notando que la energía  $E$  de la partícula es

$$E = \frac{1}{2}Kx^2 + \frac{1}{2m}p^2$$

expresión que no incluye explícitamente al tiempo y que se representa como una elipse en el espacio de fases  $x - p$ .

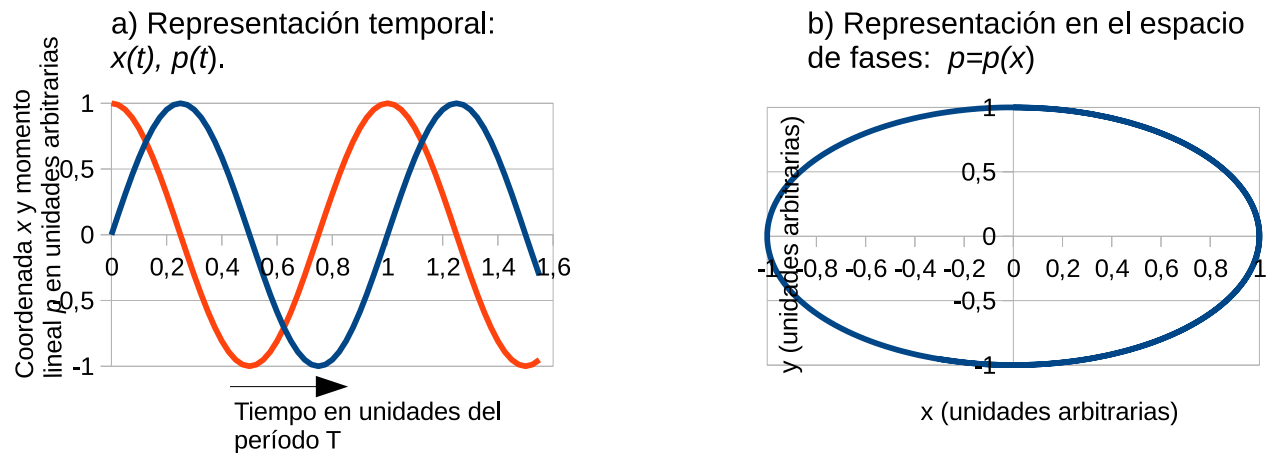


Figura 2.7: *Movimiento armónico: a) representación temporal, b) representación en el espacio de fases*

El estado de la partícula (en cada instante) se especifica por medio de tres magnitudes físicas: el momento lineal, la coordenada y la energía (representación redundante por cuanto la energía puede calcularse de las dos anteriores). Ambas descripciones se muestran en la figura 2.7. Esta forma de describir un estado no sería posible en mecánica cuántica, por cuanto no se puede especificar simultáneamente la coordenada y la componente correspondiente del momento lineal.

## 2.5.2. Procesos

Un proceso es la transición entre dos estados. La figura 2.8 representa la transición desde un estado 1 especificado por  $x_1$  y  $p_1$  a otro especificado por  $x_2$  y  $p_2$ , lo que corresponde a un proceso de aceleración determinado por medio de una fuerza  $\vec{f}$ . Existen importantes diferencias entre los conceptos de estado y proceso. Dados los dos estados 1 y 2, existen muchos procesos *diferentes a), b), c), d),...* que conectan el mismo estado inicial con el mismo estado final. Otra diferencia es que los estados inicial y final quedan completamente descritos asignando los dos valores ( $x$  y  $p$ ) a cada uno, mientras que la especificación del proceso requiere conocer *todos* los estados intermedios.

Nuevamente la situación en mecánica cuántica difiere del ejemplo: en ese caso no se conocen los estados intermedios del proceso y el intento por determinarlos alteraría el proceso.

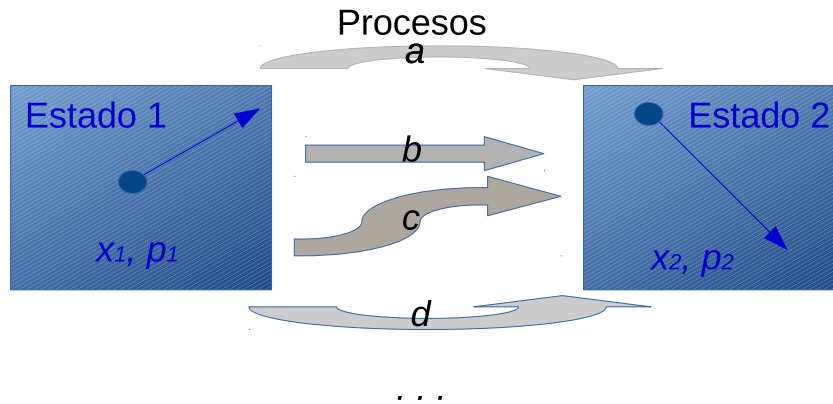


Figura 2.8: *Partícula que experimenta un proceso de aceleración*

## 2.5.3. Variables de estado

El ejemplo anterior es conveniente para ilustrar este concepto: la coordenada y el momento lineal caracterizan un estado y son por lo tanto variables de estado. La fuerza, por otra parte, está asociada al proceso. El uso correcto del lenguaje permite identificarlas, ya que tiene sentido preguntar: “¿Cuánto momentum tiene la partícula en el estado 1?”, pero no lo tiene preguntar “¿Cuánta fuerza tiene la partícula en el estado 1?”, de donde se infiere que la fuerza (y la aceleración) no son variables de estado.

Más en general, la definición de variable de estado es tautológica. En efecto, un estado se caracteriza por medio de la especificación de un subconjunto de sus magnitudes físicas, las que reciben el nombre de variables de estado. Se concluye que (aquí está la tautología), dado un estado, los valores de sus variables de estado no dependen del proceso por medio del cual se llegó a ese estado. Existen magnitudes (como el calor y el trabajo) que sí dependen del proceso (además de los estados inicial y final, claro) y que por lo tanto no son funciones de estado.

En las figuras de estos apuntes las variables de estado se escribirán generalmente dentro del cuadro que representa al estado, y las que no lo son y por lo tanto están adscritas al proceso, fuera de los cuadros.

---

#### 2.5.4. Procesos cíclicos

Un sistema experimenta un proceso *cíclico* si el estado final es igual al inicial, pudiendo existir estados intermedios diferentes. Es importante notar que el hecho que el sistema experimente un proceso cíclico no significa necesariamente que el medio -ni el universo- lo hagan.

Si el sistema experimenta un proceso cíclico, sus variables de estado son iguales en ambos estados, inicial y final. Recíprocamente, si las variables de estado asumen los mismos valores al final de proceso (iguales a los iniciales) el proceso fue necesariamente cíclico.

### 2.6. Ligaduras

Muchos procesos se encuentran impedidos o bloqueados debido a que las condiciones impuestas al sistema le impiden evolucionar.

**Definición de ligadura** Se define una *ligadura* como cualquier restricción que impide evolucionar a un sistema.

Un ejemplo es la expansión libre, representada en la figura 2.6. Como se discutió en la sección correspondiente, es posible, en principio, abrir la válvula sin que el intercambio de energía entre el medio (el agente que abre la válvula) y el sistema sea significativo, comparado a la energía total del gas. De este modo es posible *relajar* la ligadura sin que el sistema pierda su característica de *aislado en el sentido termodinámico*. Este tipo de proceso, el que se desencadena al relajar una ligadura, será la base de la discusión sobre la segunda ley de la termodinámica.



# Capítulo 3

## Sistemas macroscópicos y microscópicos

En estos apuntes la palabra *microscópico* se aplica a sistemas que se describen detalladamente (es decir, se provee toda la información posible) a través de un número reducido de variables. Así, un sólido rígido es un sistema microscópico, por cuanto se puede describir en cada instante entregando la posición y velocidad del centro de masa, los ángulos de rotación (ángulos de Euler) y el momento angular. Esto contrasta con la interpretación común de microscópico como atómico o molecular. El sólido indicado puede tener una enorme cantidad de átomos, del orden de  $10^{20}$  y se sigue considerando microscópico.

Si, por otra parte, el sólido fuera calentado hasta vaporizarlo por completo, la fase fluida no es rígida y cada átomo o molécula se mueve más o menos libremente. En este caso la especificación detallada requiere enumerar las coordenadas y velocidades (o momentos) de cada uno de los  $10^{20}$  átomos, lo que es un asunto completamente diferente.

### 3.1. Estados microscópicos o configuraciones

En principio parece concebible describir un sistema físico de manera detallada, entregando en cada instante un listado de las magnitudes de sus variables dinámicas, por ejemplo la posición y momento de cada partícula. Esto funciona más o menos bien para una partícula y pareciera que también para un número reducido de ellas. Si el número  $N$  crece a  $10^{20}$  partículas, que si son moléculas equivalen a algo menos de  $4 \text{ cm}^3$  de un gas, se requeriría especificar  $6 \times 10^{20}$  valores entre coordenadas y momentos. Si se considera que cada valor numérico requiere de varios bytes para ser almacenado, el número de bytes necesarios para almacenar esa información es mayor que  $10^{21}$ , equivalente a  $10^9$  terabytes (tera= $10^{12}$ ) o unos cien millones de discos duros (al momento de la redacción de estos apuntes).

Si además se deseara calcular las trayectorias de las  $N = 10^{20}$  partículas se requeriría resolver  $N$  ecuaciones de la forma:

$$m_i \ddot{\vec{x}}_i = \vec{F}_i(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) \quad (3.1)$$

donde  $\vec{F}_i$  es la fuerza sobre la partícula  $i$ -ésima, fuerza que depende de  $N$  variables vectoriales o  $3N$  variables en total, eso suponiendo que las fuerzas no dependan de las

---

velocidades. Más aun, son  $N$  ecuaciones diferenciales y no hay poder computacional disponible para ello. Más aun, tampoco se conocen las fuerzas  $\vec{F}_i$ . Luego, es imposible proveer una descripción detallada.

El enfoque a seguir debe ser entonces diferente: en lugar de considerar cada partícula como un sistema, se considera al conjunto de las  $N$  partículas como un sistema en sí (este se llamará sistema macroscópico). Luego se buscará leyes que describan este sistema, por lo que posiblemente las coordenadas y velocidades (variables microscópicas) no sean de utilidad y se deberá buscar otras variables relevantes (variables macroscópicas).

Si bien la descripción microscópica parece ser inaccesible, se aceptará que esta existe. Se define como *configuración* al estado microscópico completamente especificado descrito con el nivel máximo de detalle concebible.<sup>1</sup>

### 3.1.1. Ejemplos

El caso de los  $4 \text{ cm}^3$  de gas del caso anterior permite ilustrar qué son las configuraciones: cada posible asignación de coordenadas y de momentos (o velocidades) a cada una de las moléculas del gas constituye una configuración diferente. Cada configuración físicamente diferente requiere entonces especificar  $6N$  números. El número de configuraciones mismo es enorme.

La figura 8.1 ilustra diferentes configuraciones en un sólido con vacantes: cada conjunto de posiciones atómicas vacías es una configuración diferente.

## 3.2. Estados macroscópicos o macroestados

Considérese ahora un sistema macroscópico, como ejemplo el mismo gas anterior. Desde el punto de vista de las mediciones que se pueden realizar en el laboratorio con el propósito de determinar sus propiedades, las coordenadas y momentos de cada molécula, además de imposibles de especificar en la práctica, son de poco interés. Las magnitudes que se mide son la presión  $P$ , el volumen  $V$ , la temperatura  $T$ , la masa  $M$ ... y ya se hace difícil especificar qué otras propiedades adicionales son interesantes (la naturaleza química del gas y alguna otras pocas). De trata de un número reducido de variables que especifican el estado *macroscópico* o *macroestado* del gas.

Otro posible ejemplo es el del sólido con vacantes de la figura 8.1: desde el punto de vista macroscópico (las propiedades que realmente medimos) solamente interesa el número total de vacantes, mientras el cómo se encuentren estas distribuidas en el sólido no afecta sensiblemente las propiedades físicas, en particular el volumen, la energía, temperatura y presión (y unas pocas más, como la absorción óptica).

En general se llamará *macroestado* a aquel estado que se puede describir completamente a partir de mediciones de magnitudes macroscópicas, que son las que se puede normalmente medir. Se trata de un número reducido de variables: volumen, presión, temperatura, masa, energía y otras pocas más. En lo que sigue de estos apuntes se usará la palabra *estado* para referirse a los estados macroscópicos.

---

<sup>1</sup>La literatura usa la expresión *microestado* para referirse a los estados microscópicos, es lo mismo que configuración.

La tabla 5.1 resume las consideraciones anteriores

Tabla 3.1: *Sistemas microscópicos y macroscópicos*

<b>Sistema microscópico</b>	<b>Sistema macroscópico</b>
Una partícula o dos	Muchas: $4 \text{ cm}^3$ de gas equivale a $10^{20}$ partículas
Existe una descripción detallada. Se trata de conocer en cada instante 6 números: $x(t)$ y $p(t)$	Aunque se acepte que la descripción detallada exista, ésta es inaccesible: requiere especificar las posiciones y momenta de muchas partículas
La descripción detallada es útil: en el caso del paso de una molécula por un tubo basta conocer su posición y momentum	La descripción detallada es inútil. Conocer $\vec{v}_i$ para cada molécula no ayuda a comprender el flujo del gas la velocidad promedio es más útil
El problema se ataca resolviendo las ecs. de Newton: $dp_i/dt = F_i(\vec{x}_1, \vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N)$	Se requiere técnicas diferentes
Cada partícula es un sistema	El conjunto de las $N$ partículas se considera un solo sistema

### 3.2.1. Configuraciones accesibles

La observación de la figura 8.1 indica dos cosas:

1. Hay varias configuraciones (en el ejemplo, diferentes posiciones ausentes) que corresponden al mismo macroestado (número dado de vacantes total).
2. Si el sistema es grande, estas configuraciones son *muchas*.

Analizar el ejemplo del gas conduce a conclusiones parecidas. Si el macroestado se especifica indicando el volumen  $V$  del recipiente que encierra al gas, y la energía  $E$  del mismo, hay *muchas* configuraciones diferentes que corresponden a las mismas propiedades medibles (macroscópicas). Por ejemplo, intercambiar la velocidad de la molécula  $i$  por la de la molécula  $j$  conduce a una configuración diferente, pero no altera ni la energía ni el volumen del gas. Rotar la velocidad de (todas) las partículas en un ángulo cualquiera con respecto a un eje cualquiera cambia las velocidades de las moléculas, originando una configuración diferente, pero siempre manteniendo la energía y el volumen. Sin embargo, no cualquier acción de este tipo es posible: duplicar las velocidades de todas las moléculas conduce a una configuración diferente, la que no corresponde al macroestado anterior, porque se cambió la energía del sistema. La figura 3.1 ilustra diferentes distribuciones de las velocidades macroscópicamente equivalentes: al rotarse las velocidades las moléculas se mantienen en el mismo volumen, pero ejercen el mismo número de colisiones sobre las paredes y por ende ejercen la misma presión, a pesar de tratarse de configuraciones diferentes.

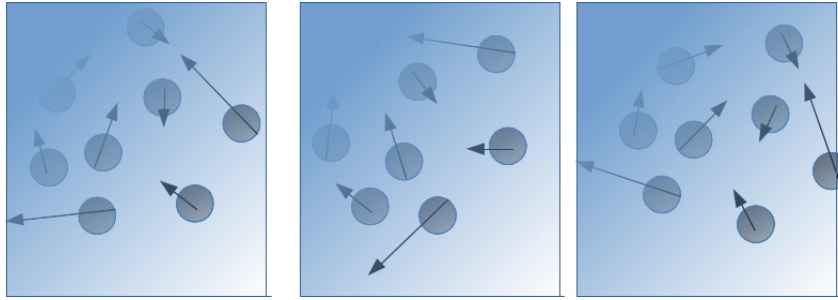


Figura 3.1: *Diferentes distribuciones de las velocidades, macroscópicamente equivalentes*

**Definición** Dado un estado macroscópico o (macro)estado, se denomina *configuraciones accesibles* a todas aquellas configuraciones que corresponden al (macro)estado especificado.

Una manera pictórica de imaginarlo es la de la figura 3.2, que representa una caja “negra” en cuyo interior no podemos mirar. Las variables macroscópicas que definen el macroestado son posiblemente el volumen  $V$  y la masa  $M$  de la caja con su contenido: se miden con una regla y una balanza.

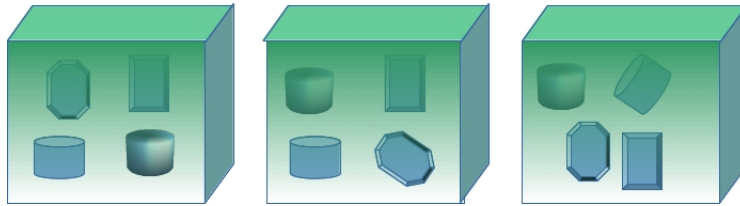


Figura 3.2: *Diferentes distribuciones de los objetos dentro de una caja*

Sin embargo, desconocemos qué objetos hay en su interior y cómo están distribuidos. Es posible agitar la caja, lo que hace que los objetos en el interior cambien de posición. Cada posible forma de colocar los objetos en el interior de la caja es en este ejemplo una configuración diferente, pero todas corresponden al mismo (macro)estado y son por lo tanto *accesibles* al (macro)estado de volumen  $V$  y masa  $M$ . En cierto modo el (macro)estado corresponde a variables “visibles” y las configuraciones (accesibles) a todas las posibilidades (compatibles) de variables “ocultas” o “internas” del sistema.

### 3.2.2. Número de configuraciones accesibles $\Omega$

Considerar un sistema que se encuentra en un estado (macroscópico) definido por sus variables (macroscópicas). Se llama *configuraciones accesibles* a aquellas configuraciones (estados microscópicos) consistentes con el estado macroscópico.

En el ejemplo del gas las variables macroscópicas son la presión, energía, volumen, etc. Serán configuraciones accesibles todas aquellas que cumplan las condiciones:

1. Todas y cada una de las moléculas se encuentran en el interior del volumen  $V$  del recipiente:

$$\vec{x}_i \in V, \quad \forall i = 1, 2, \dots, N \quad (3.2)$$

- 
2. La energía, puramente cinética en este ejemplo, debe ser  $E$ . Eso significa que la suma de las energías cinéticas, molécula a molécula, debe ser  $E$ :

$$\sum_{i=1}^{i=N} \frac{1}{2} m_i v_i^2 = E \quad (3.3)$$

ecuación que impone una restricción sobre las velocidades, no cualquier elección de ellas cumple con la restricción.

Notar que si una sola de las moléculas está fuera del recipiente, o la restricción de la energía no se cumple, el microestado en cuestión no es accesible al estado macroscópico especificado.

### 3.3. Propiedades de $\Omega$

#### $\Omega$ es variable macroscópica

En efecto,  $\Omega$  está definido como el número de microestados consistentes con un estado macroscópico dado, luego es el estado macroscópico el que determina  $\Omega$ .

#### Dependencia de $\Omega$ con el tamaño del sistema

Considerar dos subsistemas  $A$  y  $B$ , que no interactúan entre ellos, cada uno de ellos en un estado (macroscópico) dado. Entonces  $A$  tiene  $\Omega_A$  microestados accesibles  $i = 1, 2, 3, \dots, \Omega_A$ . Del mismo modo  $B$  tiene  $\Omega_B$  microestados accesibles  $j = 1, 2, 3, \dots, \Omega_B$ .

Considerar ahora el sistema  $A \cup B$ . Si  $A$  se encuentra, por ejemplo, en el microestado  $i = 1$ ,  $B$  se puede encontrar en cualquiera de los microestados  $j = 1, 2, \dots, \Omega_B$ . Se concluye entonces que

$$\Omega(A \cup B) = \Omega_A \times \Omega_B \quad (3.4)$$

Esto significa que  $\Omega$  crece multiplicativamente con el tamaño del sistema y alcanza valores inmensos en sistemas macroscópicos.

#### Dependencia de $\Omega$ con la energía del sistema

Una consideración no física permite establecer que  $\Omega$  crece con la energía. En cierta medida, la energía es al sistema como el dinero para nosotros, de modo que le permite acceder a configuraciones. Considérese que se dispone de una cantidad de 1000 pesos. ¿Cuántas cosas diferentes se puede comprar en la cafetería? Seguramente muy pocas. Supóngase ahora que se dispone del doble, 2000 pesos. ¿Se duplica el número de posibilidades? Está claro que no, puesto que ahora se puede:

1. Comprar las mismas cosas que antes
2. Comprar cosas que antes no se podía comprar
3. Comprar combinaciones de cosas que no eran posibles con 1000 pesos.

---

En la sección sobre modelos, en particular el del gas ideal, ec. (8.12) se verá que en algunos sistemas simples el crecimiento de  $\Omega$  con la energía suele seguir una ley de la forma  $\Omega \approx E^N$ , donde  $N$  es el número de partículas. Esto significa que  $\Omega$  *crece rápidamente con la energía*.<sup>2</sup>

## 3.4. Equilibrio

Existen estados particulares, llamados de equilibrio, a los que se recurrirá numerosas veces, por lo que es conveniente estudiarlos a partir del caso más cercano a la experiencia académica, que es el caso mecánico.

### 3.4.1. Equilibrio mecánico

Generalmente la condición de equilibrio mecánico de una partícula se describe afirmando que la fuerza neta (o suma de todas las fuerzas) que actúan sobre ella cuando se encuentra en una posición dada  $\vec{x}_o$  es nula:

$$\sum_i \vec{F}_i(\vec{x}_o) = 0 \quad (3.5)$$

#### Equilibrio mecánico estable

Si bien la condición (3.5) define el equilibrio, la estabilidad requiere establecer condiciones adicionales: si la partícula se aleja ligeramente de su posición de equilibrio, deben aparecer fuerzas *restitutivas* que la lleven de regreso a la posición de equilibrio. De lo contrario el equilibrio no es estable.

#### Equilibrio mecánico inestable

Por el contrario, el equilibrio es inestable si al alejar la partícula ligeramente de la posición de equilibrio aparecen fuerzas que la alejan de la posición de equilibrio inicial. Es virtualmente imposible observar ese equilibrio en la práctica.

#### Equilibrio mecánico metaestable

Existe otra situación, frecuente en la práctica. La partícula puede encontrarse en una posición de equilibrio  $\vec{x}_m$  que satisface la condición  $\sum_i \vec{F}_i(\vec{x}_m) = 0$ . Es posible que desplazamientos pequeños o moderados den origen a fuerzas restitutivas, pero existe uno o más desplazamientos umbrales tales que, si se los supera, aparezcan fuerzas que alejan a la partícula del equilibrio (y posiblemente la llevan a otro estado de equilibrio). Este equilibrio se denomina *metaestable*.

---

<sup>2</sup>Existen, sin embargo, ejemplos en que esto podría no ocurrir para algunos valores de la energía

## Equilibrio y energía potencial

Si las fuerzas son conservativas y se pueden derivar de un potencial  $U(\vec{x})$ , los tres casos anteriores se expresan de manera concisa como sigue:

1. Equilibrio estable: es un mínimo absoluto de la energía potencial
2. Equilibrio inestable: es un máximo de la energía potencial (absoluto o relativo)
3. Equilibrio metaestable: es un mínimo relativo de la energía potencial

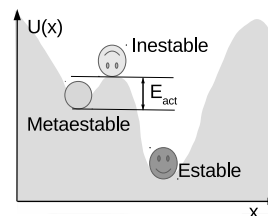


Figura 3.3: *Equilibrio mecánico metaestable, inestable y estable, de izquierda a derecha.*

Estas condiciones están representadas en la figura 3.3, en la que además se aprecia la *energía de activación*  $E_{act}$ , la energía mínima que es necesario entregar al sistema para sacarlo del equilibrio metaestable.

Notar que la condición de equilibrio significa que el sistema no evoluciona en el tiempo. Más aun, para pasar de una posición de equilibrio (la metaestable) a otra, el sistema debe pasar necesariamente por estados intermedios que no son de equilibrio. También debe notarse que el equilibrio descrito aquí corresponde a un sistema *microscópico*. En lo que sigue se estudiará sistemas macroscópicos.

### 3.4.2. Equilibrio en un sistema P-V-T

Se denomina sistemas P-V-T a aquellos que pueden describirse apropiadamente a través de las variables medibles presión, volumen y temperatura. La figura 3.4 describe un sistema de este tipo, dividido en dos subsistemas  $A$  y  $B$ , de modo que el sistema  $AUB$  está aislado. Al estar separados por un émbolo móvil, la condición de equilibrio mecánico entre ambos subsistemas es que se encuentren a la misma presión,  $P_A = P_B$ .

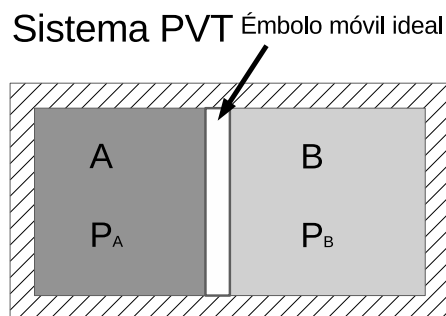


Figura 3.4: *Equilibrio mecánico PVT.*

En este caso el volumen de ambos sistemas es constante y no hay *transferencia de volumen* en el sentido discuido anteriormente en la subsección 2.3.4. La presión es una variable macroscópica y se debe a las colisiones aleatorias de las moléculas en los recipientes  $A$  y  $B$  con ambos lados del émbolo.

### 3.4.3. Equilibrio eléctrico

La figura 3.5 esquematiza dos sistemas  $A$  y  $B$  conectados entre sí a través de un resistor, en este caso de mil Ohms<sup>a</sup>. La condición de equilibrio es que no exista flujo de carga eléctrica -corriente- lo que exige que los potenciales eléctricos sean iguales:  $\phi_A = \phi_B$ .

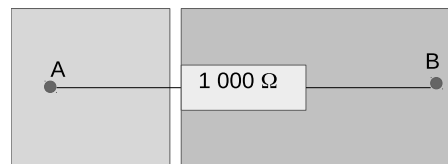


Figura 3.5: *Equilibrio mecánico de dos sistemas macroscópicos.*

<sup>a</sup>Se coloca Ohm y no su símbolo  $\Omega$  ya que este puede confundirse con el número de configuraciones.

### 3.4.4. Equilibrio químico

Dos sistemas se encuentran en equilibrio químico si la composición química de cada uno de ellos se mantiene estable en el tiempo. También esto significa que los sistemas en equilibrio comparten una propiedad intensiva, denominada potencial químico, que será definida más adelante.

### 3.4.5. Equilibrio térmico

Aunque aun no se ha introducido el concepto, el calor es una experiencia de la vida diaria. Dos sistemas se encuentran en equilibrio térmico si no existe transferencia térmica (calor) entre ellos. Para que esto ocurra, deben compartir una propiedad en común que en la sección 7.1 se denominará temperatura.

### 3.4.6. Equilibrio termodinámico

Se dice que dos sistemas se encuentran en equilibrio termodinámico entre sí si se cumplen todos los equilibrios anteriormente mencionados, más algunos adicionales si correspondiera, dependiendo de los detalles del sistema físico.

#### Observaciones

- Puesto que un sistema siempre puede subdividirse en subsistemas, las condiciones de equilibrio indicadas para sistemas de a pares son también aplicables en el interior de cada sistema. El equilibrio requiere entonces que la presión sea la misma en todo el sistema, del mismo modo que el potencial eléctrico, la temperatura, etc.<sup>3</sup>
- Más en general, en equilibrio termodinámico todas las magnitudes intensivas deben ser uniformes<sup>4</sup>, de modo que no existe flujo de magnitudes extensivas dentro del sistema o entre cualquiera de sus partes.

<sup>3</sup>Esto supone que el sistema no se encuentra bajo la acción de fuerzas externas. En un campo gravitatorio, por ejemplo, la presión en equilibrio sí depende de la altura.

<sup>4</sup>Considérese, sin embargo, la nota anterior.



- 
- Los sistemas macroscópicos en equilibrio no evolucionan en el tiempo, por lo que para pasar de un estado de equilibrio a otro distinto (de equilibrio o no) deben pasar por estados intermedios que no son de equilibrio.
  - El equilibrio de los sistemas macroscópicos aquí considerados no significa que sean estados “muertos” en los que no ocurre nada. Aunque la presión sea uniforme, por ejemplo, sí existe agitación molecular y el sistema está “saltando” permanentemente de una configuración accesible a otra.



# Capítulo 4

## Entropía

El concepto de entropía fue introducido por [Rudolf Clausius](#) en 1865. Fue descrito en ese momento como *Verwandlungsinhalt* (en alemán *Verwandlung* significa transformación e *Inhalt*, contenido), contenido transformador. Además desarrolló -inventó- la palabra entropía derivándola de [palabras griegas](#). En esa época se expresó en términos de magnitudes físicamente medibles, como temperatura y calor, para ser redefinida más adelante en términos estadísticos, opción que se seleccionó para estos apuntes. Esta opción se difundió a otras disciplinas como la informática y es ampliamente usada en diferentes áreas de las ciencias y la ingeniería, particularmente a través de un procedimiento denominado *principio de entropía máxima*.

### 4.1. Incertidumbre

¿Es posible medir la cantidad de conocimiento que se dispone sobre un sistema? Equivalentemente ¿es posible medir la ignorancia? En principio se podría afirmar que ignoramos tanto del mundo que nuestro desconocimiento es no acotado. Es posible sin embargo limitar la discusión a un sistema dado: en principio es concebible determinar cuánto es posible saber del mismo, cuanto realmente se sabe y cuánto falta por saber.

#### 4.1.1. Eventos

Considerar un sistema que se puede encontrar en ciertos estados particulares que en esta sección se denominarán *eventos*. Estos se interpretan como un conjunto de  $\Omega$  elementos, rotulados con un índice  $i = 1, 2, \dots, \Omega$  y a cada uno de los cuales se le asigna un valor  $x_i$  con las siguientes restricciones <sup>1</sup>:

$$(I) \quad 0 \leq x_i \leq 1$$

$$(II) \quad \sum_{i=1}^{\Omega} x_i = 1$$

---

<sup>1</sup>Estas definiciones pueden reconocerse como las de *evento y probabilidad en un espacio muestral*, conceptos usados en teoría de probabilidades. No describen necesariamente un sistema físico y no deben confundirse con las configuraciones *físicas* que se discuten más adelante.

La magnitud  $x_i$  es la probabilidad de que el sistema se encuentre en el evento  $i$ -ésimo. Es importante notar que si uno de los  $x_i$ , por ejemplo  $x_1$  es igual a uno, todos los demás son nulos y sabemos exactamente en qué evento se encuentra el sistema, por lo que en este caso la ignorancia o incertidumbre sobre el sistema es nula (se sabe todo lo que es posible saber).

Conviene aclarar la diferencia entre *evento* y *estado físico* de un sistema, lo que es fácil por medio de algunos ejemplos. Una moneda tirada al aire puede describirse por medio del lado que queda hacia arriba, anverso o reverso, por lo que se le asigna dos eventos “1” (cara) y “2” (sello) con probabilidades  $x_1$  y  $x_2 = 1 - x_1$ . Como sistema físico, sin embargo, sería necesario determinar la posición y orientación de la moneda, así como su masa, temperatura, composición, etc. Un sistema físico requiere de una descripción más detallada y la especificación de los valores de magnitudes físicas.

Un segundo ejemplo lo constituye un elemento de memoria RAM que, desde el punto de vista lógico, puede asumir los valores 0 o 1. Desde el punto de vista físico, sin embargo, se trata de un condensador, cargado a 1 V para indicar un uno y a 0 V para indicar un cero. No obstante, puede estar cargado con cualquier voltaje en el intervalo (por ejemplo)  $[0, 9; 1, 1]$  V y estar indicando lógicamente un uno. Nuevamente la especificación del sistema físico es más detallada y muchos estados físicos diferentes pueden corresponder a un mismo evento.

#### 4.1.2. Función incertidumbre

El propósito de esta sección es definir una función que permita expresar cuantitativamente la incertidumbre que afecta a un sistema bajo la condición que se encuentre en algún evento de probabilidad  $x$ . Se establecen, solamente por conveniencia, las siguientes restricciones:

1. Se impone primero una condición no evidente, pero eminentemente práctica: la aditividad. La incertidumbre asociada al conjunto de dos sistemas independientes, en el sentido de que lo que ocurre en uno no afecta lo que ocurre en el otro, debe ser igual a la suma de las incertidumbres asociadas a cada uno.
2. Por convención la incertidumbre se elige no negativa, no se evidencia ninguna pérdida de generalidad por esta imposición.

La condición de aditividad limita severamente la elección de la función de incertidumbre  $f(x)$ , donde  $x$  es una probabilidad  $0 \leq x \leq 1$ . En efecto, si dos eventos independientes tienen probabilidades  $x$  e  $y$ , la probabilidad del evento conjunto será  $xy$ . La condición de aditividad establece que:

$$f(xy) = f(x) + f(y) \quad / \frac{\partial}{\partial x} \quad (4.1)$$

Al derivar parcialmente con respecto a  $x$ , denotando  $f'$  la derivada total de la función  $f$  (que es de una sola variable) y aplicando la regla de la cadena se obtiene:

$$yf'(xy) = f'(x) \quad / \frac{\partial}{\partial y} \quad (4.2)$$

---

Al derivar ahora con respecto a  $y$  queda:

$$xyf''(xy) + f'(xy) = 0 \quad (4.3)$$

Introduciendo la nueva variable  $u = xy$  la expresión anterior se reescribe como:

$$uf''(u) + f'(u) = (uf'(u))' = 0 \quad (4.4)$$

de donde inmediatamente:

$$uf'(u) = A \quad (4.5)$$

que al integrar conduce a

$$f(u) = A \ln(u) + B \quad (4.6)$$

donde  $A$  y  $B$  son constantes de integración.

Si se impone la condición (1), aditividad:

$$\begin{aligned} f(xy) &= f(x) + f(y) \\ A \ln(xy) + B &= A \ln(x) + B + A \ln(y) + B \\ A \ln(xy) + B &= A \ln(x) + A \ln(y) + 2B \\ A \ln(xy) + B &= A \ln(xy) + 2B \end{aligned}$$

de donde se deduce que  $B = 0$ . La condición (2) impone además que  $f$  sea no negativa, por lo que la constante  $A$  debe ser negativa, lo que permite reescribir  $f$  como

$$f(x) = -K \ln(x) = K \ln(1/x) \quad (4.7)$$

donde  $K$  es una constante positiva cualquiera. Esta es la forma más general que puede asumir la función de incertidumbre, siendo el valor de la constante  $K$  la única arbitrariedad posible en su determinación.

### 4.1.3. Incertidumbre promedio

Ahora se considera un conjunto de  $\Omega$  eventos de probabilidades  $x_i$   $i = 1, \dots, \Omega$  y que satisface  $\sum_{i=1}^{\Omega} x_i = 1$ . Entonces la incertidumbre *promedio*  $I$  se calcula como:<sup>2</sup>

$$I = K \sum_{i=1}^{\Omega} x_i \ln(1/x_i) = k_B \sum_{i=1}^{\Omega} -x_i \ln(x_i) \quad (4.8)$$

donde se acepta que  $0 \ln(0) = 0$ , expresión que proviene del límite de  $x \ln(x)$  cuando  $x \rightarrow 0$ .

---

<sup>2</sup>Esta es la forma común de calcular promedio pesado o prorrato y debería resultar familiar. Si un curso tiene, por ejemplo, tres controles cuyo promedio  $C$  es el 60% de la nota y un examen  $E$  que pesa el 40% restante, la nota final se calcula como  $\sum_i x_i N_i$ , donde los  $N_i$  son las notas de control y examen,  $C$  y  $E$ , y los  $x_i$  son  $x_1 = 0,6$  y  $x_2 = 0,4$ , cuya suma es la unidad.

---

#### 4.1.4. Propiedades de la función incertidumbre

Ahora se verificará que se cumplen las condiciones especificadas anteriormente.

1. No negatividad. Todos los  $x_i$  son mayores que cero. Puesto que además son menores o iguales a la unidad, su logaritmo es negativo o cero, nunca positivo, por lo que todos los términos de la ecuación 4.8 son no negativos y por lo tanto  $I$  es no negativo.
2. Aditividad. Considerar ahora dos subsistemas A y B, uno de ellos caracterizado por los eventos  $i$  de probabilidades  $x_i$  con  $i = 1, 2, \dots, \Omega_A$  y el otro por los eventos  $j$  de probabilidades  $y_j$  con  $j = 1, 2, \dots, \Omega_B$ . Un evento  $c_{i,j}$  del sistema conjunto  $A \cup B$  está caracterizado por la probabilidad  $z_{ij}$  de que el subsistema A se encuentre en el evento  $i$  y el B en el  $j$ . Como ambos se suponen *independientes* debe ser  $z_{ij} = x_i y_j$ . Aplicando la definición 4.8, la incertidumbre asociada al sistema completo  $I(A \cup B)$  es:

$$I(A \cup B) = -k_B \sum_{i,j} z_{i,j} \ln(z_{i,j}) = -k_B \sum_{i=1}^{\Omega_A} \sum_{j=1}^{\Omega_B} x_i y_j \ln(x_i y_j).$$

Usando  $\ln(x_i y_j) = \ln(x_i) + \ln(y_j)$  queda:

$$I(A \cup B) = -k_B \sum_{i=1}^{\Omega_A} \sum_{j=1}^{\Omega_B} x_i y_j \ln(x_i) - k_B \sum_{i=1}^{\Omega_A} \sum_{j=1}^{\Omega_B} x_i y_j \ln(y_j),$$

que se puede reescribir:

$$I(A \cup B) = -k_B \sum_{j=1}^{\Omega_B} y_j \sum_{i=1}^{\Omega_A} x_i \ln(x_i) - k_B \sum_{i=1}^{\Omega_A} x_i \sum_{j=1}^{\Omega_B} y_j \ln(y_j).$$

Ahora se usa nuevamente la definición 4.8:

$$\sum_{i=1}^{\Omega_A} x_i \ln(x_i) = I_A$$

que junto a la condición de normalización II:

$$\sum_{i=1}^{\Omega_A} x_i = 1$$

y usando las formas simétricas para el subsistema B conduce a:

$$I_{A \cup B} = I_A + I_B$$

que es lo que se quería probar.

I cumple además dos propiedades adicionales:

- 
3. Incertidumbre mínima. Supóngase que se sabe en qué evento se encuentra el sistema, por ejemplo, el primero. Entonces  $x_1=1$  y  $x_1 \ln(x_1) = \ln(1) = 0$ . Debido a la condición II todos los otros  $x_i$  deben ser nulos y se cumple  $0 \ln(0) = 0$ , por lo que no contribuyen a la suma, siendo  $I = 0$ .
  4. Una última propiedad se refiere a la incertidumbre máxima. Para obtenerla es necesario maximizar la función  $I$  definida en la ecuación 4.8 sujeta a la restricción II, lo que se realiza por medio de los multiplicadores de Lagrange. Esto equivale a maximizar la función:

$$I(x_1, x_2, \dots, x_\Omega) = -K \sum_{i=1}^{\Omega} x_i \ln(x_i) - \lambda \left( \sum_{i=1}^{\Omega} x_i - 1 \right).$$

La maximización debe llevarse a cabo con respecto a todos los  $x_i$  y a  $\lambda$ , considerados como variables independientes. Derivar con respecto a uno de los  $x_i$ , por ejemplo  $x_1$ , arroja:

$$\begin{aligned} \frac{\partial I}{\partial x_1} &= K(1 + \ln(x_1)) - \lambda = 0 \\ \ln(x_1) &= \lambda - 1 \end{aligned}$$

De aquí se deduce que  $x_1$  y, por lo tanto, los  $x_i$  que maximizan  $I$  no dependen de  $i$  y son por lo tanto iguales:  $x_i = C$  constante. Reemplazando en la condición de normalización II se llega a:

$$\sum_{i=1}^{\Omega} C = 1$$

es decir,  $\Omega C = 1$ , por lo que  $C = x_i = 1/\Omega$ , es decir, el máximo de  $I$  se obtiene cuando los eventos son equiprobables. Adicionalmente, el valor máximo de la incertidumbre promedio es:

$$I_{max} = K \ln \Omega \tag{4.9}$$

## 4.2. Entropía asociada a un conjunto de eventos

### 4.2.1. Entropía “matemática”

En muchos contextos se elige  $K = 1$ , con lo cual la incertidumbre quedará como:

$$I_1 = - \sum_{i=1}^{\Omega} x_i \ln(x_i)$$

función que mide la incertidumbre asociada a un sistema que se encuentra en alguno de sus  $\Omega$  eventos con probabilidad  $x_i$ , incertidumbre que es nula si alguno de los  $x_i$  es igual a

la unidad y que alcanza el valor máximo  $\ln(\Omega)$  si los eventos son equiprobables. Se suele denominar *entropía* (matemática) a secas.

Es posible extender la definición 4.8 al caso continuo,

$$I = - \int f(x) \ln(f(x)) dx$$

donde  $f(x)$  es una función no negativa cuya integral, definida sobre todo el intervalo en que está definida la función, es la unidad. La expresión 4.2.1 también considera la integración sobre el dominio en que está definida la función.

Un ejemplo interesante es el de la función de Gauss normalizada, definida como:

$$f_G(x) = \frac{e^{-x^2/(2\sigma^2)}}{(2\pi\sigma^2)^{1/2}} \quad (4.10)$$

Su incertidumbre será entonces

$$I_G = - \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-x^2/(2\sigma^2)}}{(2\pi\sigma^2)^{1/2}} \ln \frac{e^{-x^2/(2\sigma^2)}}{(2\pi\sigma^2)^{1/2}} dx$$

expresión que se puede calcular directamente llevando a  $I_G = \frac{1}{2} \ln(2\pi e \sigma^2)$

La entropía “matemática” suele ocuparse en problemas que requieren deconvolución, como es el tratamiento de imágenes.<sup>3</sup>

Nótese que la función  $I_1$  es adimensional, lo que no obsta a que algunos autores le asignen la “unidad adimensional” *neps* o *nats*, que deriva de Neper (porque se usa el logaritmo neperiano o natural).

## 4.2.2. Entropía de información de Shannon

Si se elige  $K = 1/\ln(2)$ , en cuyo caso  $K \ln(x_i) = \ln(x_i)/\ln(2) = \log_2(x_i)$  es el logaritmo base 2 de  $x_i$ , la función incertidumbre asume la forma:

$$I_{Shannon} = - \sum_{i=1}^{\Omega} x_i \log_2(x_i) \quad (bits)$$

Se denomina *entropía de información de Shannon*<sup>4</sup> y se le asigna la “unidad adimensional” *bit*, siendo la forma que se usa comunmente en informática. Aun es tema de discusión si el bit es unidad física o no, lo que significaría que la información es una magnitud física.

Shannon usó el concepto para cuantificar la información contenida en un mensaje, demostrando además que el mensaje se puede compactar sin pérdida de información en la medida que se conserve  $I_{Shannon}$ , en cuyo caso el mensaje compactado tiene entropía (de Shannon) máxima. Este concepto se utiliza en computación al ocuparse precisamente de los algoritmos de compactación.

<sup>3</sup>El libro *Maximum Entropy in Action: A Collection of Expository Essays* de Brian Buck y, Vincent A. Macaulay, editores, presenta una lista de aplicaciones en diferentes áreas.

<sup>4</sup>Claude Shannon, *A Mathematical Theory of Communication*, The Bell System Technical Journal, Vol. 27, pp 379-423, 623-656 (1948)



---

### 4.2.3. Interpretación de la entropía de información de Shannon

La entropía de información de Shannon se puede interpretar como el número promedio de preguntas binarias, es decir, con respuestas *sí* o *no*, necesario para llegar a la respuesta correcta. Un ejemplo es la búsqueda de un elemento en un listado ordenado de  $\Omega$  elementos.

Una mala estrategia de búsqueda sería empezar por el primero e ir revisando en orden, pues en promedio se requiere de  $\Omega/2$  mediciones o preguntas. Una estrategia mejor es cortar el listado en la mitad y determinar si el elemento se encuentra en la primera o segunda mitad. Esta primera medición reduce el número de posibilidades a  $\Omega/2$ . Se corta luego la parte del listado que contiene al elemento buscado, y con el mismo criterio esta segunda medición reduce el número de posibilidades a  $\Omega/4$ . Es fácil observar que después de  $m$  mediciones el número de opciones se reduce a  $\Omega/2^m$ . La búsqueda termina cuando queda una sola opción, es decir si:

$$\Omega/2^m \approx 1$$

Al tomar logaritmo base 2:  $\log_2(\Omega) - m \approx 0$  o  $m \approx \log_2(\Omega)$ .  $m$  es precisamente el número de preguntas o mediciones necesario para obtener la respuesta (en promedio), mientras que  $\log_2(\Omega)$  es la entropía de Shannon cuando todos los elementos son equiprobables.

Es interesante notar que si los elementos no son equiprobables, la entropía de Shannon es menor que  $\log_2(\Omega)$ . En este caso, si se supiera (al no ser equiprobables) que el elemento buscado está, por ejemplo, cerca del inicio de la lista, esta no se corta en la primera operación en la mitad, sino más arriba, reduciendo también el número de preguntas binarias.

## 4.3. Entropía física

En esta sección se aplica el concepto de entropía anterior a los sistemas físicos, en cuyo caso los eventos deben ser reemplazados por configuraciones físicas en el sentido introducido en la sección 3.1.

### 4.3.1. Entropía de Gibbs

Considerar ahora un sistema *físico* de  $\Omega$  configuraciones *físicas*, cada una de las cuales tiene probabilidad  $x_i$   $i = 1, \dots, \Omega$ , con  $\sum x_i = 1$ . Se define la *entropía de Gibbs* como

$$S_{Gibbs} = -k_B \sum_{i=1}^{\Omega} x_i \ln(x_i) \quad (4.11)$$

donde  $k_B = 1,380\,649 \times 10^{-23} JK^{-1}$  se denomina constante de Boltzmann.<sup>5</sup>

La entropía de Gibbs se usará en el capítulo sobre física estadística 13.3.1. La entropía de Boltzmann en la próxima sección 4.3.2 es un caso particular de la entropía de Gibbs.

---

<sup>5</sup>La constante de los gases es  $R = 8,314\,462\,618 \dots JK^{-1} mol^{-1}$ , mientras que la constante de Avogadro es  $N_A = 6,022\,140\,76 \times 10^{23} mol^{-1}$ . Se comprueba fácilmente que  $k_B = R/N_A$ , es decir,  $R$  es la constante de los gases por mol y  $k_B$  la constante de los gases por molécula.

---

### 4.3.2. Entropía de Boltzmann

En esta sección se considera un sistema *físico* en equilibrio, lo que significa que puede ser descrito completamente por un conjunto relativamente reducido de magnitudes físicas. En particular, una descripción suficiente se obtiene enumerando los valores de sus magnitudes extensivas. Esta afirmación se expresa generalmente por medio de uno de los dos axiomas siguientes:

- Axioma: “existen estados particulares, llamados estados de equilibrio, que quedan completamente descritos por los valores de sus magnitudes extensivas”.
- Axioma de la equiprobabilidad: “en un sistema en equilibrio todas las configuraciones son equiprobables”, lo que tiene como corolario que, si el estado (macroscópico) seleccionado tiene  $\Omega$  configuraciones accesibles, la probabilidad de cada una de ellas es  $1/\Omega$ . Su plausibilidad se discute unas líneas más abajo.

En estos apuntes se usa el segundo axioma, el que aplicado a la expresión 4.11 conduce a:

$$S = k_B \ln \Omega \quad (4.12)$$

Esta es la entropía de Boltzmann (se denominará entropía a secas), que se usará durante la mayor parte de los apuntes, con la sola excepción del capítulo sobre física estadística 13. Nótese que, si el estado de equilibrio está caracterizado por las variables macroscópicas extensivas energía  $E$ , volumen  $V$ , y número de partículas  $N$  (o alternativamente la masa  $M$ , ya que  $N$  y  $M$  no son independientes), entonces la entropía es una función de estas y, por lo tanto, *la entropía es una magnitud macroscópica*:  $S = S(E, V, N)$ .

### 4.3.3. Axioma de equiprobabilidades a priori

Este axioma establece:

$$\textit{en el estado de equilibrio todas las configuraciones son equiprobables.} \quad (4.13)$$

Se trata de un axioma, puesto que no se puede demostrar.

El axioma merece algunas reflexiones, y un ejemplo sencillo ayuda a justificarlo (pero no probarlo). Considerar nuevamente el problema de la expansión libre mencionado anteriormente 2.4.2. Se trata de un sistema dividido en dos recipientes iguales, uno de los cuales está inicialmente lleno de gas y el otro vacío, separados por una válvula.

Inmediatamente después de abrir la válvula, en un estado que ya no es de equilibrio, las configuraciones no son equiprobables: aquellas configuraciones con moléculas al lado derecho son improbables porque las moléculas aun no han tenido tiempo de moverse significativamente hacia la derecha. En este ejemplo queda claro que si las configuraciones no son equiprobables, el estado no es de equilibrio.

El axioma consiste en aceptar el recíproco. En el equilibrio, el gas está igualmente distribuido en ambos recipientes, situación que coincide con que las configuraciones con moléculas a cada lado son equiprobables.

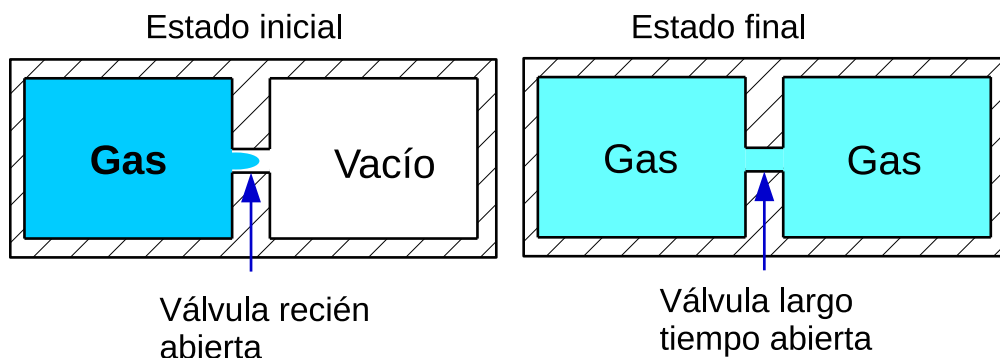


Figura 4.1: *Expansión libre. Izquierda: inmediatamente después de abrir la válvula; derecha: alcanzado el equilibrio tras un tiempo suficientemente largo*

#### 4.3.4. Propiedades de la entropía

1. La entropía está contenida en el sistema (si este se traslada, esta va con él).
2. La entropía es aditiva, lo que no es necesario demostrar porque es un caso particular de la expresión general 4.8 cuya aditividad ya se demostró.
3. La entropía se puede transferir de un sistema a otro, esto es menos evidente y se estudiará en detalle en la sección 7.5, donde se probará que la transferencia térmica está asociada a una transferencia de entropía. Por ahora simplemente se aceptará esa propiedad.

De lo anterior se deduce que la entropía satisface las condiciones 2.2 que definen las magnitudes extensivas por lo que *la entropía es una magnitud extensiva*.

#### 4.3.5. Interpretación de la entropía

El problema de proveer una interpretación más o menos intuitiva de la entropía se ha prestado a extensas discusiones. Es frecuente asociarla a un denominado grado de desorden de un sistema, lo que es discutible en la medida que el orden no está previamente definido y se establece precisamente en función de la entropía.

Es necesario notar que un sistema, por ejemplo la propia habitación, puede tener su contenido distribuido de diferentes formas. Algunas de estas parecerán ordenadas a una persona en particular y las otras no, opinión que puede cambiar de persona a persona. En este ejemplo (no muy físico) la entropía realmente es una medida (logarítmica) del número de modos diferentes en que es posible distribuir los objetos en la habitación, sin pronunciarse sobre el que alguna de esas distribuciones sea “mejor” o “más ordenada” que otra. A continuación se provee un listado de algunas opciones interpretativas

1. Interpretación *lacónica*: la entropía de un sistema en equilibrio es simplemente  $k_B \ln \Omega$  y no hay nada que interpretar. Simplemente se reconoce el hecho que la magnitud está correctamente definida y es una magnitud extensiva más.

- 
2. Como incertidumbre: la entropía, salvo los factores  $k_B$  y  $\ln 2$ , es decir, la magnitud  $S/k_B \ln 2 = \log_2 \Omega$  es una medida de la incertidumbre -o simplemente ignorancia- en que se encuentra un observador externo que conoce el estado de equilibrio macroscópico pero desconoce la configuración en que se encuentra el sistema. Esta interpretación como información faltante ha sido acremente atacada por cuanto parece que la entropía es entonces una propiedad del observador y no del sistema. Esta objeción se remedia al notar que *todos* los observadores que conocen el estado macroscópico e ignoran la configuración tienen la misma incerteza: si dado un sistema la propiedad es la misma para todos los observadores, entonces aceptamos que es una propiedad del sistema. Esto no es diferente de atribuir al sistema propiedades como la longitud, la que depende de una regla externa al sistema y observadores externos; en este caso, y dentro de un margen de error experimental, los observadores coinciden.
  3. Como mediciones binarias: recordando el ejemplo visto más arriba (4.2.3), la entropía -realmente  $S/k_B \ln 2$ - sería el número de mediciones binarias requeridas para, dado el estado macroscópico del sistema, determinar en qué configuración se encuentra.

Esta interpretación adolece del defecto de ser irrealizable en un sistema macroscópico de, para fijar ideas,  $10^{20}$  partículas. Por una parte, realizar un número de mediciones del orden de  $10^{20}$  es imposible en tiempos aceptables (suponiendo que se realizara una medición por segundo, el tiempo necesario es algunos cientos de veces la edad estimada del universo).

Más aun, si bien clásicamente se acepta que es posible realizar mediciones sobre un sistema sin perturbarlo significativamente, nadie aseveraría que esa condición se podría hacer extensiva a  $10^{20}$  mediciones: estas sí alterarían severamente el sistema.

4. Interpretación puramente macroscópica: la entropía es una magnitud que se puede definir directamente en términos de otras magnitudes macroscópicas medibles, específicamente calor y temperatura. Esta fue la contribución original de Clausius, a la cual se llegará en estos apuntes como una conclusión derivada de la definición provista en este capítulo, ec.(7.18).

Finalmente es pertinente destacar que no todas las magnitudes macroscópicas son intuitivas, y recordar que la intuición misma depende de la propia experiencia acumulada por cada cual. El volumen es una magnitud familiar, que puede medirse usando reglas. La masa suele en primera instancia asociarse a la percepción del peso de un objeto y termina pareciendo familiar. La energía, en cambio, no es palpable ni tangible, pero todo el mundo conoce el concepto (posiblemente con errores conceptuales fuera del ámbito técnico), habla de él y lo maneja. Posiblemente se debe a otro aspecto de nuestra experiencia: *debemos pagar un precio por obtenerla*, ya sea combustible, electricidad u otra. En la sección sobre máquinas y rendimiento se verá que la entropía tiene una propiedad simétrica pero inversa: aunque también es intangible *debemos pagar un precio por deshacernos de ella*.

# Capítulo 5

## Segunda ley

Este capítulo trata de la reversibilidad (simetría temporal) que afecta a los procesos físicos descritos a un nivel microscópico y de la irreversibilidad, experiencia por lo demás diaria, de los procesos que afectan a sistemas compuestos por un gran número de partículas. Se mostrará que en sistemas macroscópicos, además de las leyes microscópicas (ecuaciones de movimiento de partículas) aparece una nueva ley aplicable a sistemas muy grandes.

### 5.1. Sentido del tiempo

Un hecho experimental básico es que el tiempo fluye en una dirección, del pasado hacia el futuro, y no al revés. El objeto de esta sección comparar la evolución temporal de sistemas de diferente tamaño. Se mostrará que las leyes *microscópicas* (ecuaciones de movimiento) por sí solas no permiten determinar un instante anterior y otro posterior de un sistema aislado.

#### 5.1.1. Sentido del tiempo en un sistema complejo

Para iniciar la discusión considérese la figura 5.1, que podría ser un aviso prometiendo una panacea, en este caso para bajar de peso. Si solamente se dispusiera de las imágenes, ¿es posible determinar cuál estado es anterior, el A o el B?



Antes  
(Estado A)



Después  
(Estado B)

**Método del Dr. Breham  
Para adelgazar.**

Por un módico precio enviamos  
información a su correo

No se garantiza el éxito  
Sin devolución  
No se aplican redamos ni quejas

Figura 5.1: Posible aviso en internet

1. Opción A anterior a B: es posible (es lo que afirma el aviso).
2. Opción B anterior a A: es posible (y según nuestra experiencia, más probable)

Cualquiera de los estados A o B puede ser anterior al otro, las personas pueden subir o bajar de peso en el tiempo. El problema de asignar cronología a los eventos se complica por el hecho que un sistema macroscópico (como es el caso de las dos personas) no está aislado e interactúa permanentemente con el medio. Es mejor entonces empezar estudiando qué ocurre en un sistema microscópico.

### 5.1.2. Sentido del tiempo en un sistema microscópico

Considerar ahora un sistema microscópico aislado en el sentido termodinámico, consistente en una caja dividida en dos por un tabique, sistema representado en la figura, en la que se puede reconocer una expansión libre microscópica. 5.2. El cuadro de la izquierda representa al sistema preparado, de modo que la partícula está confinada en la mitad izquierda de la caja. El tabique actúa como una ligadura, en el sentido definido en la sección 2.6. En un cierto momento *se relaja la ligadura*, es decir, se retira un tabique, de modo que la molécula se puede mover libremente por la caja completa.

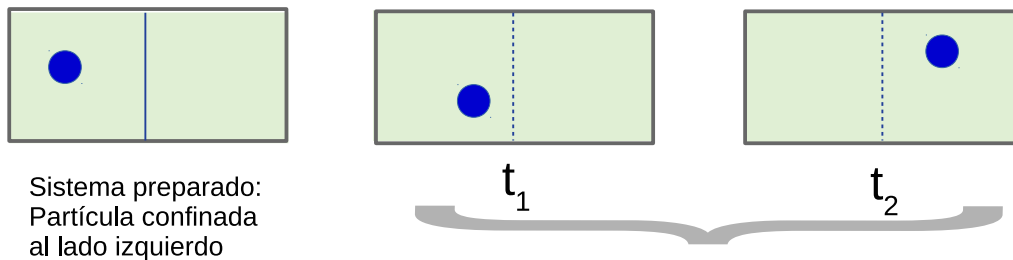


Figura 5.2: *Sistema microscópico. Izquierda: sistema preparado. Centro y derecha: posibles estados después de relajar la ligadura*

El problema es: un observador que desconoce que la partícula estaba inicialmente a la izquierda, ¿puede, solamente mirando las imágenes central y derecha, determinar si  $t_1 < t_2$  o  $t_2 < t_1$ ?

Por inspección no parece posible. Tanto  $t_1 < t_2$  como  $t_2 < t_1$  son posibles, y ambos igualmente probables ( $P=1/2$ ).

Lo siguiente es pedir ayuda a la mecánica. Las leyes de Newton establecen que la trayectoria  $\vec{x}(t)$  de la partícula obedece:

$$m\vec{a} = m \frac{d^2\vec{x}}{dt^2} \left( = m \frac{d\vec{v}}{dt} \right) = \vec{F}(\vec{x}) \quad (5.1)$$

donde:

- $\vec{a}$  es la aceleración de la partícula.
- $\vec{v}$  es la velocidad de la partícula.

- $\vec{F}(\vec{x})$  no depende *explícitamente* del tiempo. Esto significa que, si bien la fuerza cambiará con el tiempo -en este modelo es cero casi siempre, a menos que esté chocando con una pared- la dependencia en el tiempo es a través de  $\vec{x}$ .

Ahora hay que determinar si es posible establecer si  $t_1 < t_2$  o  $t_2 < t_1$ , para lo cual se hace el ejercicio de reemplazar  $t$  por  $t' = -t$ , que corresponde a pasar la película al revés. Entonces

$$\vec{v}' = \frac{d\vec{v}}{dt'} = -\frac{d\vec{v}}{dt} = -\vec{v} \quad (5.2)$$

Esto es consistente, al pasar la película al revés, las velocidades se invierten. Ahora hay que ver qué pasa con la aceleración  $\vec{a}$

$$\vec{a}' = \frac{d\vec{v}'}{dt'} = -\frac{d(-\vec{v})}{dt} = \vec{a} \quad (5.3)$$

Se encuentra que la aceleración no se invierte. Finalmente, la ecuación de movimiento en términos de  $t'$  queda:

$$m\vec{a}' = m\frac{d^2\vec{x}}{dt'^2} = m\vec{a} = \vec{F}(\vec{x}) \quad (5.4)$$

que es la misma que en términos de  $t$ . Esto significa que:

- Si la ecuaciones de Newton permite el proceso  $A \rightarrow B$ , entonces también permite el proceso inverso  $B \rightarrow A$ .
- En otros términos, la ecuación de Newton es invariante frente a una inversión temporal
- O bien: *la ecuación de Newton no permite distinguir el futuro del pasado.*

Ahora se puede estudiar el caso en que se incrementa el número  $N$  de partículas. La figura 5.3 muestra el caso en que repite el experimento pensado anterior, representándose todas las posibilidades después de relajar la ligadura.

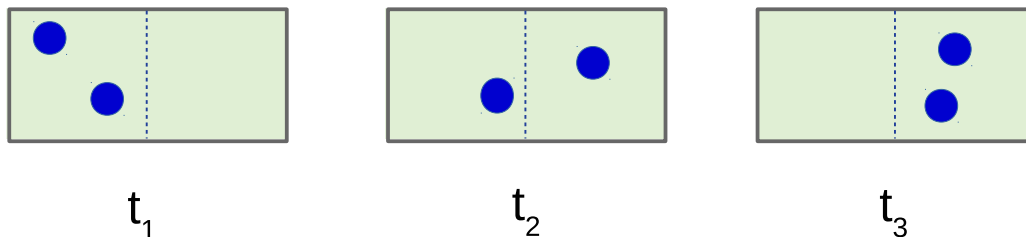


Figura 5.3: Sistema microscópico de dos partículas, se muestran todas las posibilidades después de relajar la ligadura

Es posible, pero tedioso, examinar a medida que se sigue incrementando el número de partículas de una en una. Por eso se dará un salto para pasar a  $N=15$ . En este caso el

número de cuadros posibles aumente mucho, por lo que solo se representan dos: la inicial y otra con las moléculas repartidas uniformemente.

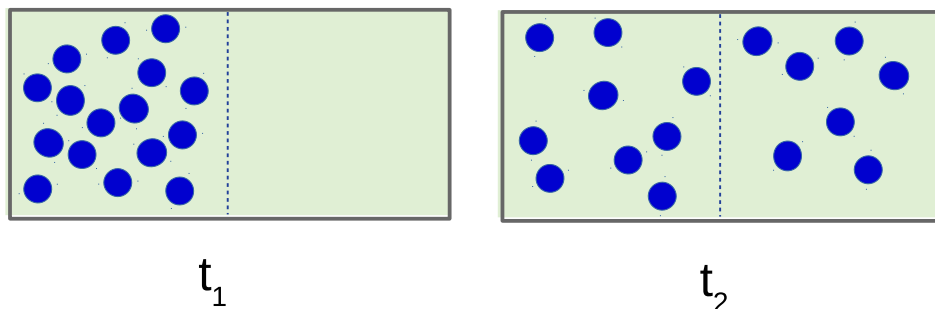


Figura 5.4: Sistema microscópico de dos partículas, se muestra 2 posibilidades.

En este caso pareciera que sí se podría afirmar que  $t : 2 > t_1$ , pero, ¿por qué? Esto se discute en la sección siguiente.

### 5.1.3. Sentido del tiempo en un sistema macroscópico

Considerar ahora la expansión libre descrita en la figura 5.5. Es exactamente el mismo experimento pensado de la figura 5.4, pero con un número  $N \approx 10^{20}$  moléculas. En este caso, la intuición dice que el estado del lado derecho, con las  $N$  partículas distribuidas uniformemente en el volumen de las dos cajas, es el estado posterior. De hecho, tenemos la certeza de que el gas, por mucho que esperemos, no se va a autocomprimir de regreso en el lado izquierdo.

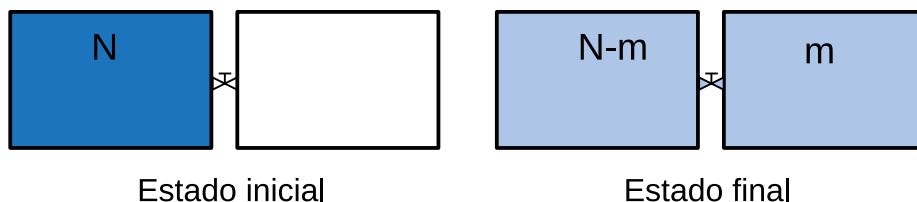


Figura 5.5: Sistema macroscópico con  $N \approx 10^{20}$  moléculas

#### Descripción mecánica

Es fácil comprobar que la situación es similar a la discutida a propósito del sentido del tiempo sistema microscópico en la sección 5.1.2. Basta notar que en este caso la fuerza sobre la partícula  $i$ -ésima se describe de forma similar a en la ec. (5.1), solo que ahora depende de las posiciones de las  $N$  moléculas:

$$m_i \vec{a}_i = m_i \frac{d^2 \vec{x}_i}{dt^2} \left( = m_i \frac{d\vec{v}_i}{dt} \right) = \vec{F}(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) \quad (5.5)$$

Si bien la ec. (5.5) es inverosímilmente más compleja que la ec. (5.1) e inmanejable, comparte la característica de ser invariable con respecto a una inversión temporal.



Se concluye que también en un sistema macroscópico las leyes (microscópicas) de la mecánica no permiten definir el sentido del tiempo. Si el proceso que lleva al sistema de la figura 5.5 del estado inicial al final es posible, el que lo lleva del estado final al inicial también lo es. Esto resulta completamente contrario a nuestra experiencia, sugiriéndose que se requiere de un enfoque diferente.

## La distribución binomial

La situación se puede analizar de otro modo calculando la probabilidad de que, si hay  $N$  moléculas independientes e iguales (indistinguibles), haya  $m$  en un lado y  $N - m$  en la otra. Primero se puede contar el número de posibilidades. Si las moléculas fueran distinguibles, existe  $N!$  posibilidades para repartirlas. Pero las  $m$  que están a un lado son indistinguibles, por lo que hay  $m!$  posibilidades idénticas, y ocurre lo mismo al otro lado con  $(N - m)!$  posibilidades idénticas. Luego hay  $N!/(N - m)!m!$  formas de seleccionar  $m$  entre  $N$ .

Si cada molécula tiene una probabilidad  $\frac{1}{2}$  de estar al lado izquierdo, y la misma en el derecho, cada configuración tiene probabilidad  $\frac{1}{2} \times \frac{1}{2} \times \dots \frac{1}{2} \times N$  veces, es decir  $(\frac{1}{2})^N$ . Luego, la probabilidad  $P_N(m)$  de que haya  $m$  moléculas a un lado y  $N - m$  al otro es:

$$P_N(m) = \frac{N!}{m!(N - m)!} \frac{1}{2^N} \quad (5.6)$$

Esta probabilidad se denomina distribución binomial de probabilidades.

Es fácil comprobar que esa probabilidad está normalizada:

$$\sum_{m=0}^{m=N} P_N(m) = \sum_{m=0}^{m=N} \frac{N!}{m!(N - m)!} \frac{1}{2^m} \frac{1}{2^{N-m}} = 1$$

porque se reconoce la expansión binomial de  $(\frac{1}{2} + \frac{1}{2})^N = 1$ .

Ahora, en vez de preguntar qué estado de la figura 5.5 es anterior, la pregunta pertinente es cuál es más probable.

1. Lado izquierdo (inicial): corresponde a ninguna molécula al lado derecho,  $m = 0$ . Según la ec.(5.6)

$$P_N(m = 0) = \frac{1}{2^N}$$

Si  $N \approx 10^{20}$  esa probabilidad es prácticamente nula:  $\log_{10}(P) = -3 \times 10^{-19}$ .

2. Por otra parte, la probabilidad de que las moléculas estén igualmente distribuidas entre las dos mitades es

$$P_N(m = \frac{N}{2}) = \frac{N!}{(\frac{N}{2})!^2} \frac{1}{2^N}$$

Esta probabilidad es sensiblemente mayor a  $P(m=0)$  para números grandes.

La figura 5.6 grafica el cociente entre ambas probabilidades:

$$P_N(m = \frac{N}{2})/P_N(m = 0) = N!/(\frac{N}{2})!^2 \quad (5.7)$$

considerando números pares para que  $\frac{N}{2}$  esté definido. En la parte izquierda se observa que para un número moderado de moléculas, 40, es  $10^{11}$  veces más probable encontrar las moléculas uniformemente distribuidas que concentradas al lado izquierdo.

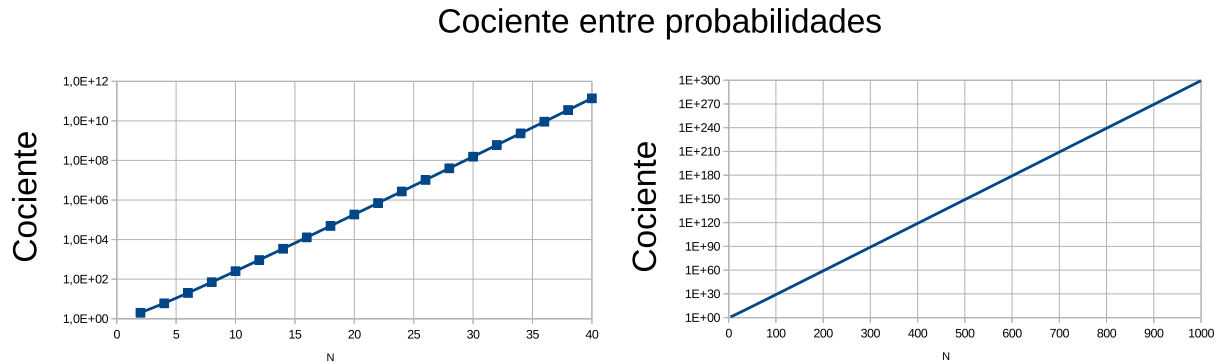


Figura 5.6: (Moléculas uniformemente repartidas):(Concentradas al lado izquierdo). Los dos gráficos difieren únicamente en la escala.

Para construir el lado derecho de la figura es necesario aproximar la ec. (5.7) usando la aproximación de Stirling (5.25), lo que conduce a:

$$P_N(m = \frac{N}{2})/P_N(m = 0) = N!/(\frac{N}{2})!^2 \rightarrow \sqrt{\frac{2}{\pi N}} \times 2^N \quad (5.8)$$

La probabilidad de encontrar las moléculas repartidas por todo el volumen es inmensamente mayor que la de encontrarlas a todas concentradas al lado izquierdo, por lo que, una vez producida la expansión, la posibilidad de que esta se revierta espontáneamente es ínfima y nunca será observada. En este caso la anterioridad de un estado a otro está determinada por motivos estadísticos: si bien las leyes de Newton permiten el proceso en que el gas se automprime, dicho evento es tan improbable que nunca será observado. La siguiente tabla resume estos razonamientos

Tabla 5.1: *Expansión libre: efecto del número N de partículas sobre la probabilidad de encontrarlas todas a un solo lado*

N	Probabilidad	Situación
$N = 1$	$P = \frac{1}{2}$	Sistema en el estado inicial la mitad del tiempo.
$N = 2$	$P = \frac{1}{4}$	Probabilidad apreciable, 25 %, de hallarlo en el estado inicial.
$N = 10$	$P = 2^{-10} = 10^{-3}$	Encontrarlo en el estado inicial es un evento raro.
$N = 20$	$P = 2^{-20} = 10^{-6}$	Encontrarlo en el estado inicial es un evento muy raro.
$N = 100$	$P = 2^{-100} = 10^{-30}$	Encontrarlo en el estado inicial es virtualmente imposible.
$N = 10^{20}$	$P = 2^{-10^{20}}$	Definitivamente no ocurrirá nunca.

---

### 5.1.4. Variación de entropía en la expansión libre

Es posible calcular la diferencia de entropía entre los estados inicial (1) y final (2) en la figura 5.5. Se acepta que antes de la expansión cada partícula puede colocarse en uno solo de los dos lados del recipiente, cada uno de volumen  $V$ , en este caso el izquierdo. El recipiente se puede dividir imaginariamente en  $m$  casilleros de volumen  $V_o$ , volumen arbitrario que debe satisfacer:

- $V_o \ll V$ .
- Entonces el número de casilleros es  $m = V/V_o$ .
- $V_o$  debe ser mucho mayor que el volumen efectivo de las  $N$  moléculas (es decir,  $N$  veces el volumen de cada molécula). Esta condición es irrelevante si se sobresimplifica suponiendo que las moléculas son estrictamente puntuales.

En este caso, la primera molécula se puede poner en uno de los  $m$  casilleros, es decir, de  $V/V_o$  modos. Al ser no interactuantes, la segunda molécula añadida no percibe la existencia de la primera, por lo que también tiene  $V/V_o$  casilleros disponibles. Se sigue que el número de formas en que se pueden colocar las  $N$  moléculas, que es el número de configuraciones accesibles  $\Omega_1$ , es:

$$\Omega_1 = \left(\frac{V}{V_o}\right)^N \quad (5.9)$$

Del mismo modo, la situación final en que las moléculas disponen de un volumen  $2V$  es análoga, reemplazando  $V$  por  $2V$

$$\Omega_2 = \left(\frac{2V}{V_o}\right)^N \quad (5.10)$$

Entonces la variación de entropía asociada a la expansión libre será:

$$\Delta S_{\text{expansión libre}} = k_B \ln \Omega_2 - k_B \ln \Omega_1 \quad (5.11)$$

$$= k_B \ln \left[ \left(\frac{2V}{V_o}\right)^N \left(\frac{V_o}{V}\right)^N \right] \quad (5.12)$$

$$= Nk_B \ln 2 \quad (5.13)$$

Si se considera un mol de moléculas puntuales,  $N = N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  y:

$$\begin{aligned} \Delta S &= 1,38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1} \times 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \ln 2 \\ &= 8,31 \times 0,69 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \\ &= 5,76 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

---

## 5.2. La segunda ley

### 5.2.1. Evolución de $\Omega$ al relajar ligaduras en un sistema aislado

Considerar un sistema al que se permite evolucionar relajando una ligadura. En el caso de la figura 5.7 la ligadura es un interruptor, el que puede cerrarse sin entregarle energía significativa al sistema. De este modo este puede considerarse como un sistema aislado en el sentido termodinámico, como se discutió en la sección 2.4.2. Se rotulará  $1$  al estado antes de relajar la ligadura, y  $2$  al estado alcanzado después de relajarla.

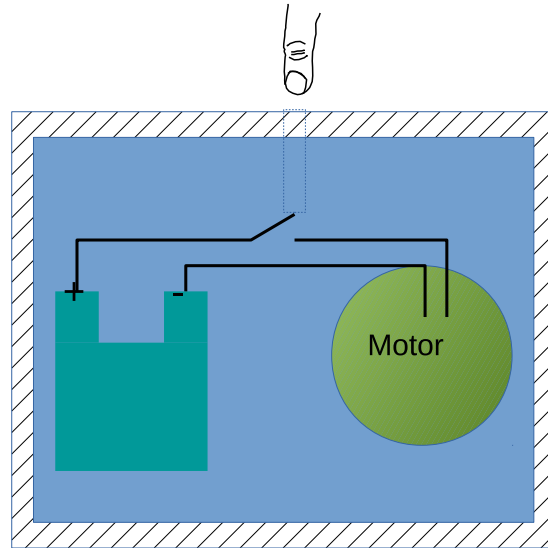


Figura 5.7: Relajar la ligadura (cerrar interruptor) puede desencadenar procesos no triviales en el sistema.

Ahora interesa determinar cómo cambia el número de configuraciones accesibles  $\Omega$  al relajar la ligadura. Es fácil notar que:

1. Después de relajar la ligadura, las configuraciones que eran accesibles antes siguen siéndolo después.
2. Al relajarla se hicieron accesibles nuevas configuraciones que anteriormente no eran accesibles porque la ligadura lo impedía:

Se puede escribir entonces:

$$\Omega_2 = \Omega_1 + \text{Nuevas configuraciones accesibles}$$

o bien

$$\Omega_2 \geq \Omega_1(\text{Sistema aislado}) \quad (5.14)$$

La expansión libre de la figura 5.5 representa bien esta situación.

- Después de abrir la válvula, las configuraciones accesibles en el estado inicial (izquierda) siguen siendo accesibles. Esto no significa que el sistema se autocomprima, lo que contradeciría la discusión de la sección 5.1.2. Estas configuraciones son, después de abrir la válvula, parte de un conjunto mucho mayor de configuraciones. Serán rarisísimamente visitadas, pero son accesibles.
- Al abrir la válvula se hacen accesibles configuraciones con moléculas en el recipiente de la derecha, que antes eran inaccesibles.

La situación es menos evidente en el caso del motor de la figura 5.7. En este caso también las configuraciones con la batería cargada *son accesibles* después de cerrar el interruptor, entre una miríada de otras nuevas configuraciones, accesibles solo después de cerrar el interruptor.

Esquemáticamente la evolución de  $\Omega$  se describe en la figura 5.8, que muestra que las configuraciones accesibles antes de relajar la ligadura son un subconjunto de las accesibles después. Por la discusión anterior, en un sistema macroscópico se cumple  $\Omega_2 \gg \Omega_1$ . La condición de igualdad en la ecuación 5.14 es particular y se discutirá en la sección sobre reversibilidad.

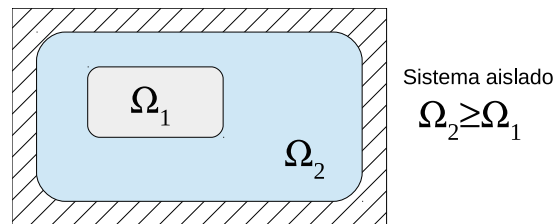


Figura 5.8: Relajar la ligadura incrementa el número de configuraciones accesibles.

La figura anterior sugiere, además, que *relajar una ligadura es equivalente a una expansión libre en el espacio de las configuraciones*.

### 5.2.2. Ley de crecimiento de la entropía en un sistema aislado

Bajo las mismas condiciones indicadas en los ejemplos de las figuras 5.5 y 5.7, así como en el esquema genérico de la figura 5.8, es decir, un sistema aislado en el que se relaja una ligadura, de la condición  $\Omega_2 \geq \Omega_1$ , ec.(5.14), y de la definición de entropía como  $S = k_B \ln \Omega$  ec.(4.12), se sigue que, en un sistema *sistema aislado*:

$$S_2 \geq S_1 \quad \text{Sistema aislado} \quad (5.15)$$

Esta expresión, representada en la figura 5.9, se conoce como ley de crecimiento de la entropía o segunda ley de la termodinámica. Si bien se ha proporcionado argumentos de plausibilidad, es un axioma desde el punto de vista lógico, condición que comparte con la conservación de la energía. La segunda ley de la termodinámica es una ley fundamental de la física.

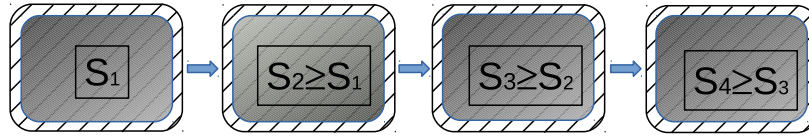


Figura 5.9: *La entropía de un sistema aislado nunca decrece.*

En términos puramente retóricos, la segunda ley se puede expresar de varias formas alternativas:

- *En un sistema aislado, la entropía nunca decrece.*
- *La entropía se puede crear, pero no se puede aniquilar.*
- Puesto que el universo local es un sistema aislado, *la entropía del universo local nunca decrece.*

Notar que todos estos enunciados alternativos conservan la opción de que la entropía pueda permanecer constante.

### 5.2.3. Principio de entropía máxima

El principio de entropía máxima es un corolario de la ley de crecimiento. Puesto que en un sistema aislado la entropía nunca decrece, a medida que se relajen ligaduras la entropía crecerá hasta alcanzar su valor máximo. Puesto que el sistema evoluciona hacia el equilibrio, se establece que *en un sistema aislado el estado de equilibrio es el de entropía máxima*. Esto proporciona, al menos conceptualmente, un modo de encontrar el estado de equilibrio de un sistema: se debe maximizar su entropía. Este principio se usará, por ejemplo, para justificar la definición de temperatura absoluta.

Nótese que es completamente consistente con el axioma de equiprobabilidades a priori, según el cual en el equilibrio todas las configuraciones son equiprobables. Precisamente esta condición es la que determina el máximo de la entropía, lo que se demostró en la ec. (4.9).

## 5.3. Reversibilidad

### 5.3.1. Reversibilidad lógica

Antes de estudiar el problema de la reversibilidad de los procesos físicos, es ilustrativo considerar la reversibilidad o irreversibilidad de los procesos lógicos. Considerar, por ejemplo, el esquema de la figura 5.10 que idealiza un sistema que realiza un cálculo, como puede ser el caso de un computador. Este se considera como un sistema aislado, lo que no es correcto porque necesita una fuente de poder, esto es parte de la idealización.

El estado inicial A es el enunciado de un problema que deberá resolverse a través de un proceso de cálculo. Por ejemplo, desde un punto inicial se lanza un proyectil con velocidad  $\vec{v}_o$ , se pide determinar la posición de impacto  $\vec{x}_{\text{impacto}}$ . El estado final B es la solución. ¿Se

puede reconstruir la pregunta a partir de la respuesta? Si fuera así, se diría que el cálculo fue reversible, y en caso contrario irreversible.

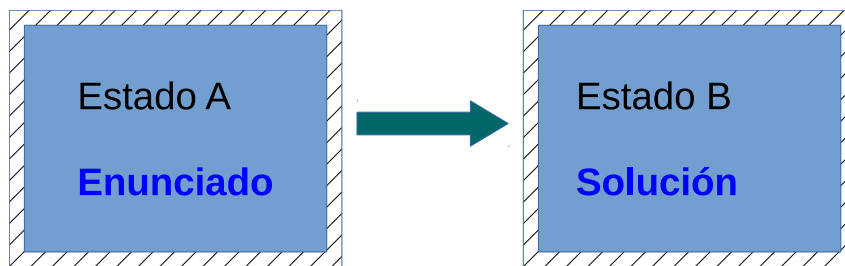


Figura 5.10: Esquema que representa un cálculo.

Para responderla, basta notar que la solución se encuentra implícita en el enunciado, es decir:

$$A \implies B$$

La lógica establece que la afirmación recíproca  $B \implies A$  no es cierta en general. En el ejemplo, el problema “dado que el proyectil cayó en el punto  $\vec{x}_{\text{impacto}}$ , determinar desde dónde fue lanzado y con que velocidad” no se puede resolver, pues existen múltiples posibilidades. En el ejemplo se nota claramente que, en el proceso de cálculo, no se conservó la información. Las leyes de Newton permiten una gran cantidad de puntos de impacto. Resolver el problema significó descartarlos todos menos uno, lo que conlleva pérdida de información. En este caso el cálculo sería irreversible. Se concluye que, en términos generales, resolver un problema significa destruir información.

Sin embargo, se puede concebir un cálculo reversible. En el caso de un computador, esto requeriría que no se borren las memorias durante el cálculo.<sup>1</sup>

### 5.3.2. Reversibilidad e irreversibilidad física

#### Estados inicial y final de equilibrio

Se establece por definición que un sistema aislado experimenta un *proceso reversible* si y solo si es capaz de regresar *por sí mismo* al estado original. Ya se sabe que las leyes microscópicas lo permiten, pero que la estadística en sistemas macroscópicos lo impide. Luego, el análisis se basa en la probabilidad de que el sistema aislado pueda regresar al estado inicial. Para simplificar se considerará un sistema inicialmente en equilibrio en el que se relaja una ligadura, la que luego es reimpuesta, como indica la figura 5.11

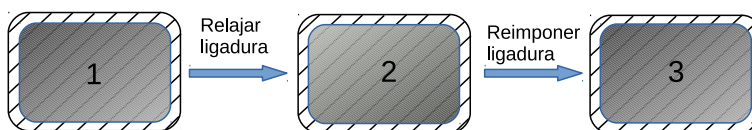


Figura 5.11: El proceso  $1 \rightarrow 2$  consiste en relajar una ligadura,  $2 \rightarrow 3$  en reimponerla.

<sup>1</sup>Aquí aparece ya una conexión entre información y física: borrar un bit de memoria crea necesariamente una entropía mayor o a lo sumo igual a  $k_B \ln 2$ .

---

El proceso es reversible si el estado 3 es igual al estado 1, se denominará a la probabilidad de que esto ocurra probabilidad de retorno  $P_{retorno}$ . Recurriendo al concepto más elemental de probabilidad se puede poner:

$$P_{retorno} = \frac{\text{Casos favorables}}{\text{Casos posibles}}$$

Los casos favorables son aquellos en que, al relajar la restricción, se “atrapa” o “sorprende” al sistema en una de las configuraciones accesibles al estado 1, cuyo número es  $\Omega_1$ . En el caso de la expansión libre de las figuras 5.2, 5.3, 5.4 y 5.5, estos son las configuraciones en que todas las moléculas se encuentran al lado izquierdo.

Los casos favorables son todas las configuraciones accesibles en el estado 2,  $\Omega_2$ , luego:

$$P_{retorno} = \frac{\Omega_1}{\Omega_2} \quad (5.16)$$

En el caso de los sistemas microscópicos representados en las figuras 5.2 y 5.3 esta probabilidad de retorno es apreciable y los procesos son reversibles. Al pasar a la figura 5.4, con quince partículas, la probabilidad de retorno será  $2^{-15} = 3 \times 10^{-5}$ , un número ya pequeño. La tabla 5.1 muestra cómo la probabilidad de retorno tiende rápidamente a cero a medida que crece el sistema, de modo que dichos procesos son irreversibles en sistemas macroscópicos.

En la situación ilustrada en la figura 5.8, el área que representa al estado inicial 1 está fuera de escala y completamente sobredimensionada: no debiera ser siquiera visible en el dibujo.

La condición de reversibilidad es entonces:

$$\text{Reversible} \Leftrightarrow \Omega_1 = \Omega_2 \Leftrightarrow S_1 = S_2 \quad (5.17)$$

es decir, los procesos reversibles son solamente aquellos en que se conserva la entropía (isentrópicos). Recíprocamente, aquellos procesos en los que se crea entropía son necesariamente irreversibles.

$$\text{Reversible} \Leftrightarrow S = \text{cte} \quad (5.18)$$

$$\text{Irreversible} \Leftrightarrow \text{Se crea entropía} \quad (5.19)$$

Entonces ¿existen procesos reversibles en la naturaleza? Sí, son procesos triviales en los que no pasa nada. En el caso del lado derecho de la figura 5.5, es decir, ya realizada la expansión libre, se puede pensar en cerrar la válvula, ya que el sistema no seguirá evolucionando en el tiempo. Un nuevo proceso, en que se abra la válvula otra vez, será reversible. Luego, los procesos macroscópicos reversibles son sumamente aburridos: simplemente no ocurre nada. No obstante, aunque macroscópicamente no ocurra nada, el sistema está permanentemente saltando de configuración en configuración (accesibles).



---

## Estados inicial y final cualesquiera

La discusión anterior se basó en que los estados inicial y final fueran de equilibrio. En este caso se aplica el axioma de equiprobabilidad (sección 4.3.3), según el cual, en el equilibrio todas las configuraciones accesibles son equiprobables. Esto permite escribir la ecuación 5.16 como

$$P_{\text{retorno}} = \frac{\Omega_1}{\Omega_2}$$

En el caso de sistemas que no están en equilibrio, relajar la restricción de todos modos aumenta el número de configuraciones accesibles. Ahora, sin embargo, no son equiprobables y no se puede escribir  $P_{\text{retorno}} = \frac{\Omega_1}{\Omega_2}$ . La probabilidad de retorno es de todos modos mucho menor que la unidad en sistemas macroscópicos,  $P_{\text{retorno}} \ll 1$ . Los procesos que involucran estados de no equilibrio son irreversibles siempre, puesto que crean entropía.

### 5.3.3. Importancia de la reversibilidad e irreversibilidad

A estas alturas es válido y útil preguntarse qué importancia puede tener la irreversibilidad -el crecimiento de la entropía- para los seres humanos, así como qué tiene que ver con la sustentabilidad y el uso óptimo de los recursos.

Como ejemplo considérese nuevamente el ejemplo de la expansión libre de la figura 5.5. Es esencial constatar que la energía del gas, por ser un sistema aislado, es *la misma* tanto antes como después de la expansión. Sin embargo, existe una diferencia importante en cuanto a qué podemos hacer con dicha energía en los estados inicial y final.

En el estado inicial, lado izquierdo de la figura 5.5, se podría colocar una turbina en el tubo que comunica el lado izquierdo con el derecho. Luego podría usarse parte de la energía del gas para accionarla y generar electricidad, para ser usada con algún propósito.

Por el contrario, si se coloca la turbina en el mismo lugar *después* de la expansión, como lo indica la figura 5.5, nunca se podrá usar el movimiento molecular para generar electricidad.

Se concluye que el sistema, que dispone de *la misma energía* en diferentes estados, permite en un caso usarla y en el otro no. Antes de la expansión una parte de la energía es utilizable, y después no lo es. La energía del estado inicial, de menor entropía, es en cierto modo de *mejor calidad* que después de la expansión, en el sentido que es posible aprovecharla.

Se puede afirmar que los procesos irreversibles están asociados a la *degradación* de la energía: antes de realizar un viaje en automóvil se dispone de energía guardada en los enlaces químicos del combustible; después del viaje, la misma cantidad de energía se encuentra en los enlaces de los productos de la combustión y en forma de energía cinética asociada a las moléculas de estos productos y del aire en contacto, desde donde no es posible reutilizarla. La crisis energética que afecta al mundo, no es tanto una falta de energía, la que se conserva, sino una crisis de utilizabilidad de la misma, es decir, una *crisis entrópica*.

## 5.4. 2ª ley: sistema que interactúa con el medio

Si un sistema interactúa con el medio, el universo local es aislado y se le aplica la segunda ley. La figura 5.12 esquematiza un sistema que interactúa con el medio. En este caso se aplica la segunda ley al universo  $U = Sistema \cup Medio$ :

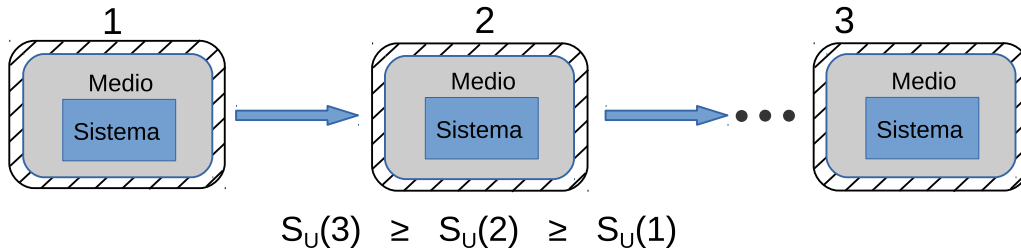


Figura 5.12: Sistema que interactúa con el medio: la entropía del universo no decrece.

$$S_U(3) \geq S_U(2) \geq S_U(1) \quad (5.20)$$

$$S_{Sist}(3) + S_{Medio}(3) \geq S_{Sist}(2) + S_{Medio}(2) \geq S_{Sist}(1) + S_{Medio}(1) \quad (5.21)$$

La 2ª ley se pronuncia con respecto a la entropía del universo, pero no con respecto a la del sistema. En este caso el sistema puede ir de un estado 1 a un estado 2 de menor entropía. En efecto, puede ocurrir

$$\begin{aligned} S_{Sist}(2) &\leq S_{Sist}(1) \text{ o} \\ S_{Sist}(2) &= S_{Sist}(1) - \Delta S, \quad \Delta S > 0 \end{aligned}$$

En este caso la desigualdades 5.21 conducen a:

$$\begin{aligned} S_{Medio}(2) &\geq S_{Sist}(1) - S_{Sist}(2) + S_{Medio}(1) \text{ o} \\ S_{Medio}(2) &= S_{Medio}(1) + \Delta S, \quad \Delta S > 0 \end{aligned}$$

La última desigualdad puede leerse “un sistema que interactúa con el medio *puede disminuir su propia entropía, a costillas del medio*”.

### Proceso irreversible cíclico

La misma figura 5.12 permite analizar el la siguiente situación:

- El sistema realiza procesos irreversibles, es decir, crea entropía
- El sistema retorna al estado original (Estado 3 = Estado 1)

¿Es eso realizable? La 2ª ley no lo prohíbe. Si en el interior del sistema, del medio, o en la frontera entre ambos se crea una entropía  $\Delta S_{irr} > 0$ , se cumplirá:

---

$$\Delta S_U = \Delta S_{irr} > 0$$

Entonces debe ser

$$\Delta S_{ciclo} + \Delta S_{Medio} = \Delta S_U = \Delta S_{irr} > 0$$

donde  $S_{ciclo}$  se refiere al sistema. Como se impuso que el sistema realiza un proceso cíclico,  $\Delta S_{ciclo} = 0$  y

$$\Delta S_{Medio} = \Delta S_U = \Delta S_{irr} > 0$$

Lo anterior se resume en las siguientes afirmaciones

- Un sistema que interactúa con el medio puede disminuir su entropía (regresar a un estado anterior), siempre que la del medio aumente en la misma magnitud o mayor.
- Un sistema que interactúa con el medio puede regresar a su estado inicial (proceso cíclico) incluso si experimenta procesos irreversibles (que crean entropía) siempre que la entropía generada quede almacenada en el medio.

Notar que en este último caso -proceso cíclico irreversible- el sistema regresa al estado original, *pero el medio no*.

Un ejemplo es el del uso del automóvil: se lo saca del garaje en la mañana, se usa durante el día, se recarga el estanque para que quede al mismo nivel que al partir, y se guarda nuevamente en el garaje. Si se desprecia el inevitable desgaste de la maquinaria, el sistema (el auto) experimentó un proceso cíclico, regresó (aproximadamente) al estado original.

El medio, por otra parte, no regresa al estado original: se consumió combustible fósil, se generó anhídrido carbónico  $CO_2$ , monóxido de carbono  $CO$ , óxido nítrico  $NO_2$  (causante de la lluvia ácida), posiblemente recibió restos de combustible mal quemado, etc.

Nosotros hacemos lo mismo: nos levantamos, duchamos, desayunamos, comemos algunas veces en el día, realizamos actividades diarias que son posibles porque degradamos los alimentos (de baja entropía) generando calor y desechos de alta entropía, dormimos y, al levantarnos en la mañana completamos un proceso cíclico -si obviamos que estamos un día más viejos. El medio no experimentó un proceso cíclico, lo dejamos un poco más contaminado que el día anterior.

Se puede concluir que la idea de pasar por el mundo sin dejar huella en él es irrealizable: todas y cada una de nuestras acciones genera entropía y deja una huella indeleble en el medio. <sup>2</sup>

---

<sup>2</sup>Una analogía a la segunda ley establece que *no es posible limpiar algo sin ensuciar alguna otra cosa,...* pero sí es posible ensuciarlo todo sin haber limpiado nada. Nuestro comportamiento con respecto al medio ambiente se parece a esta última descripción.

---

## 5.5. 2ª ley: disquisiciones

### 5.5.1. El día del sobregiro de la Tierra

Cada año se publica el día del sobregiro de la Tierra, como la fecha en que cada país -y el planeta entero- han consumido los recursos disponibles. La Tierra no es un sistema aislado. Recibe energía de baja entropía del Sol y genera entropía inevitablemente a través de los procesos biológicos, geofísicos e industriales. La fecha de sobregiro es aquella en que se consumió energía, en realidad, recursos, que para estos efectos se expresan en “moneda de energía”, equivalentes a la recibida del Sol en un año. A partir de esa fecha se empieza a consumir recursos almacenados, que no son renovables. Puede consultarse detalles en internet: <https://www.footprintnetwork.org/>.

El gráfico que muestra la evolución del día de sobregiro desde 1970 (que caía en los primeros días de enero) hasta ahora (29 de julio de 2019) puede consultarse en <https://www.footprintnetwork.org/2019/06/26/press-release-june-2019-earth-overshoot-day/>.

### 5.5.2. Interpretaciones vagas

La ley de crecimiento de la entropía se ha prestado a múltiples interpretaciones. Es frecuente escuchar la afirmación “el desorden tiende a aumentar”, la que tiene el problema de no haber definido previamente qué es el orden. Este es un concepto relativo: la oficina de una persona (¡la mía!) puede parecer desordenada, con papeles y libros repartidos aquí y allá, pero la persona sabe dónde encontrar cada cosa. Si un agente externo la “ordena”, posiblemente su ocupante tenga dificultades para encontrar las cosas. En este contexto habría que identificar al número de opciones de cómo poner el material en la oficina -en cierto modo equivalente a las configuraciones- como la variable relevante. No obstante, la oficina *no es un sistema aislado* y por lo tanto no se puede decir que su entropía es no decreciente.

### 5.5.3. Interpretaciones riesgosas

El enunciado *la entropía del universo local nunca decrece* suena impresionante al omitirse la palabra “local”. Si se recurre a la interpretación -algún autor diría equivalencia- de la entropía como información, el enunciado “de divulgación” sería “la información tiende a perderse”. En efecto, es tentador aplicarla al universo, y establecer, por ejemplo, que en el momento del big bang todo estaba concentrado en un punto, y que esto representa la mayor información posible, la que se ha ido perdiendo desde entonces. Citando a uno de mis propios estudiantes: “después del big bang solo hemos ido cuesta abajo”.

### 5.5.4. interpretaciones equivocadas

En alguna época se conjeturó que la 2ª ley no sería válida en biología. Se trata de una interpretación errónea, que llevó a pensar a algunas personas -y lo he escuchado personalmente- que la segunda ley no se aplica a los seres vivos, pues estos son capaces de desarrollar estructuras altamente organizadas “contra” la segunda ley. El error continúa

siendo ignorar el hecho que los seres vivos no constituyen un sistema aislado y, por lo tanto, no se puede aplicar directamente la segunda ley. La sección 5.4 mostró que la entropía de un sistema que interactúa con el medio puede disminuir (regresar a un estado anterior) a costillas del medio, el que debe absorber la entropía extraída del sistema más la generada en el proceso.

### 5.5.5. Interpretaciones conjeturales

Los viajes en el tiempo son uno de los temas favoritos de la ciencia ficción, donde suelen asociarse con violación de causalidad y paradojas (¿qué pasa si en el viaje al pasado uno se mata a sí mismo?)<sup>3</sup>. En términos físicos, los viajes al futuro son posibles, de hecho estamos en uno inevitable (me duelen las articulaciones al escribir esto). Según la relatividad especial de Einstein (1905), moviéndonos a alta velocidad podemos alcanzar el futuro. Lo que nadie ha hecho y quizá sea irrealizable, es viajar al pasado.

La 2ª ley ¿prohíbe los viajes al pasado? Si identificamos la entropía con información, pareciera que sí. ¿Cuántas puñaladas recibió Julio César? Según Suetonio 23<sup>4</sup>. Una expedición al pasado podría rescatar esa relevante información. Entonces, la opción de viajar al pasado permitiría *bombear* información perdida desde el pasado al presente. Si se acepta la equivalencia entre información y entropía esto constituiría una violación de la 2ª ley, ya que la información se aniquila (la entropía crece). Entonces la 2ª ley establece que el viaje al pasado no es posible. ¿O se limita a decir que un viaje al pasado debe crear una entropía mayor o igual al equivalente en información recuperada?<sup>5</sup>.

## 5.6. La distribución binomial para números grandes

Ahora se estudia esta probabilidad para números grandes. En primer lugar se hace notar que el máximo de la probabilidad se obtiene si  $m = N/2$  (suponiendo  $N$  par). Ahora interesa calcular cuánto se aparta la distribución de probabilidad del máximo  $m = N/2$ , para lo que se define la desviación con respecto al máximo  $x$  por.

$$m = N/2 + x \tag{5.22}$$

Además, por simplicidad, conviene poner  $n = N/2$ , luego:

$$P(x) = \frac{N!}{(n+x)!(n-x)! 2^N} \tag{5.23}$$

$$\ln(P) = \ln(N!) - N \ln 2 - \ln(n+x)! - \ln(n-x)! \tag{5.24}$$

Se aplica ahora la aproximación de Stirling<sup>6</sup>:

<sup>3</sup>Time Travel in Physics, Metaphysics, and Science Fiction, Paul Nahin.

<sup>4</sup>Los doce césares, Cayo Julio César, LXXXII, Gaius Suetonius Tranquillus.

<sup>5</sup>El cuento “La última pregunta”, de Isaac Asimov, sugiere un inverosímil regreso al pasado.

<sup>6</sup>Stirling establece que:

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N!}{\sqrt{2\pi N} (N/e)^N} = 1$$

o bien, si  $N \rightarrow \infty$ , entonces  $\ln N! = N \ln N - N + \frac{1}{2} \ln(2\pi N)$ . Es frecuente ignorar el término final por ser logarítmico en  $N$ , pero aquí es necesario tomarlo en cuenta.

$$\ln(N!) = \frac{1}{2} \ln(2\pi) + (N + \frac{1}{2}) \ln(N) - N \quad (5.25)$$

Considerar primero:

$$\begin{aligned} \ln(n+x)! &= \frac{1}{2} \ln 2\pi + (n + \frac{1}{2} + x) \ln(n+x) - (n+x) \\ &= \frac{1}{2} \ln 2\pi + (n + \frac{1}{2} + x) \ln n(1 + x/n) - (n+x) \\ &= \frac{1}{2} \ln 2\pi + (n + \frac{1}{2} + x) \ln n + (n + \frac{1}{2} + x) \ln(1 + x/n) - (n+x) \end{aligned}$$

El desarrollo del logaritmo en serie de Taylor del logaritmo, despreciando términos del orden de  $x^3/n^3$  y superiores, es

$$\ln(1 + \frac{x}{n}) = \frac{x}{n} - \frac{x^2}{2n^2}$$

luego:

$$\begin{aligned} \ln(n+x)! &= \frac{1}{2} \ln(2\pi) + (n + 1/2 + x) \ln n + (n + 1/2 + x)(x/n - x^2/2n^2) - (n+x) \\ \ln(n+x)! &= \frac{1}{2} \ln(2\pi) + (n + 1/2 + x) \ln n + (n + 1/2)(x/n - x^2/2n^2) + (x/n - x^2/2n^2)x + O(x^3/n^3) \\ \ln(n+x)! &= \frac{1}{2} \ln(2\pi) + (n + 1/2 + x) \ln n + (n + 1/2)x/n - (n + \frac{1}{2})x^2/2n^2 + x^2/n + O(x^3/n^3) \\ \ln(n+x)! &= \frac{1}{2} \ln(2\pi) + (n + 1/2 + x) \ln n + (n + 1/2)x/n + (n - 1/2)x^2/2n^2 - n - x + O(x^3/n^3) \\ \ln(n-x)! &= \frac{1}{2} \ln(2\pi) + (n + 1/2 - x) \ln n - (n + 1/2)x/n + (n - 1/2)x^2/2n^2 - n + x + O(x^3/n^3) \end{aligned}$$

donde la última expresión se escribe por simetría. Al sumarlas, eliminando los términos  $O(x^3/n^3)$ :

$$\begin{aligned} \ln(n+x)!(n-x)! &= \ln(2\pi) + (2n+1) \ln n + (n-1/2)x^2/n^2 - 2n \\ &= \ln(2\pi) + (N+1) \ln N/2 + 2(N-1)x^2/N^2 - N \\ &= \ln 2 + \ln \pi + (N+1) \ln N - N \ln 2 - \ln 2 + 2(N-1)x^2/N^2 - N \\ &= \ln \pi + (N+1) \ln N - N \ln 2 + 2(N-1)x^2/N^2 - N \end{aligned}$$

Por otra parte, copiando la ec.(5.25)

$$\ln(N!) = \frac{1}{2} \ln(2\pi) + (N + \frac{1}{2}) \ln(N) - N$$

Remplazando en la ec.(5.24)

$$\begin{aligned} \ln(P) &= \ln(N!) - N \ln 2 - \ln(n+x)! - \ln(n-x)! \\ &= \frac{1}{2} \ln 2 + \frac{1}{2} \ln \pi + (N + \frac{1}{2}) \ln(N) - \cancel{N} \\ &\quad - \cancel{N \ln 2} \\ &\quad - [\ln \pi + (N+1) \ln N - \cancel{N \ln 2} + 2(N-1)x^2/N^2 - \cancel{N}] \\ &= \frac{1}{2} \ln 2 - \frac{1}{2} \ln \pi + (N + \frac{1}{2}) \ln(N) - (N+1) \ln N - 2(N-1)x^2/N^2 \\ &= \frac{1}{2} \ln 2 - \frac{1}{2} \ln \pi - \frac{1}{2} \ln(N) - 2(N-1)x^2/N^2 \\ &= \frac{1}{2} \ln\left(\frac{2}{\pi N}\right) - 2x^2/N \end{aligned}$$

---

donde se despreció 1 frente a  $N$

Luego

$$P(x) = \sqrt{\frac{2}{\pi N}} e^{-(2x^2/N)} \quad (5.26)$$

Si ahora se define

$$\sigma^2 = N/4 \quad (5.27)$$

se puede reescribir

$$P(x) = \frac{1}{\sqrt{\pi\sigma^2}} e^{-x^2/2\sigma^2} \quad (5.28)$$

Es decir, la distribución en torno al promedio es gaussiana.

Es interesante notar que la magnitud  $\sigma = \frac{1}{2}\sqrt{N}$ , que mide la dispersión con respecto al promedio  $\frac{1}{2}N$ , crece con el número de partículas. Esto puede parecer contraintuitivo ¿no se supone que es al revés?

Lo que realmente se debe considerar es la dispersión relativa  $\frac{\sigma}{\text{promedio}}$ , la que está dada por

$$\frac{\sigma}{\text{promedio}} = \frac{\frac{1}{2}\sqrt{N}}{\frac{1}{2}N} = \frac{1}{\sqrt{N}}$$

expresión que sí tiende a cero cuanto  $N \rightarrow \infty$ .

Si se considera que el límite experimental es de un error relativo del orden de uno en un millón, es decir  $10^{-6}$ , lo que en la práctica es difícil de alcanzar, significa que las desviaciones podrían observarse si  $\sqrt{N} \approx 10^6$ , o bien  $N \approx 10^{12}$ . Esto corresponde en condiciones ambientales al gas contenido en un cubo de  $10 \mu\text{m}$  por lado, aproximadamente.





# Capítulo 6

## Energía: trabajo y calor

Este capítulo establece la ley de conservación de la energía o primera ley de la termodinámica, la que, como ley fundamental de la física, no puede demostrarse ni derivarse de otras leyes, siendo desde el punto de vista lógico un axioma.

### 6.1. Trabajo mecánico

#### 6.1.1. Trabajo mecánico microscópico

Se define el *trabajo elemental*  $w$  realizado por la fuerza  $\vec{F}$ , en verde en la Fig. 6.1, sobre una partícula al desplazarla a lo largo de una curva en una magnitud  $d\vec{l}$  (en rojo en la Fig. 6.1) al producto vectorial:

$$w = \vec{F} \cdot d\vec{l} \quad (6.1)$$

La fuerza  $\vec{F}$  es la ejercida por el medio sobre el sistema (la partícula). Nótese que para llevar la partícula desde el punto A al B es necesario especificar la trayectoria en el espacio. Si esta es la curva C, el trabajo realizado por el medio se obtiene sumando las contribuciones elementales a lo largo de la curva, luego:

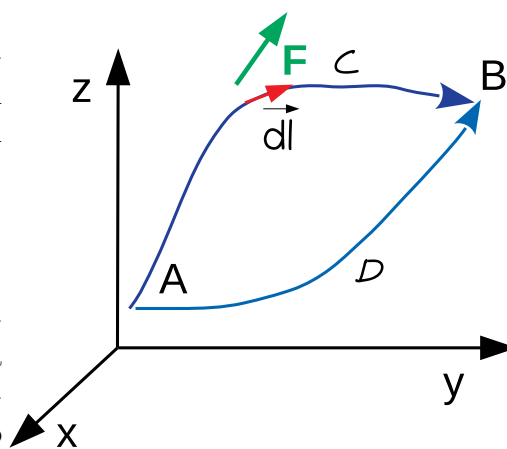


Figura 6.1: Trabajo mecánico sobre una partícula.

$$W_C = \int_C \vec{F} \cdot d\vec{l} \quad (6.2)$$

Se trata de una integral de línea que no puede calcularse sin antes especificar la trayectoria C. Si en su lugar se eligiera la curva D se tendría:

$$W_D = \int_D \vec{F} \cdot d\vec{l} \quad (6.3)$$

En mecánica se demuestra que, si la fuerza es conservativa ( $\nabla \times \vec{F} = 0$ ) el trabajo no depende de la trayectoria. Ese generalmente no es el caso en termodinámica y la mayor parte de las veces será  $W_C \neq W_D$ .

## Notación

- En estos apuntes se denomina trabajo al realizado por el medio (la fuerza externa) *sobre* el sistema (la partícula). Esta convención no es universal, muchos libros definen el trabajo como el realizado por el sistema sobre el medio, lo que hace aparecer un signo menos en algunas ecuaciones. Es necesario consultar en cada libro cuál es la convención usada.
- La letra  $W_C$  mayúscula se usará para denotar el trabajo extendido, es decir, el realizado por el medio sobre el sistema desde un punto  $A$  a un punto  $B$  a lo largo de una curva  $C$ .
- Se usa la letra minúscula  $w$  para denotar el trabajo elemental, es decir, el que lleva la partícula desde una posición a otra muy próxima. Otros símbolos a ser encontrados en la literatura son  $\delta W$  o  $dW$ .
- No se debe escribir “ $dW$ ” porque  $W$  no es una función de estado, es decir,  $W$  no se puede expresar como una función de las demás variables de estado. El trabajo  $W$  depende no solo de los estados inicial y final, sino de la trayectoria o proceso (depende de infinitos estados). No existen entonces un “trabajo inicial” ni un “trabajo final”.  
Luego:  ~~$\Delta(W) = W_{final} - W_{inicial}$~~ .

Generalmente interesa el trabajo  $W$  realizado por el medio sobre el sistema. Ocasionalmente puede ser de interés el trabajo  $W'$  realizado por el sistema sobre el medio, particularmente al analizar la termodinámica de las máquinas. En este caso se debe tomar la fuerza  $\vec{F}' = -\vec{F}$  que el sistema ejerce sobre el medio, que por principio de acción y reacción es igual en módulo y de sentido contrario, por lo que:

$$w'_{sistema \rightarrow medio} = -w_{medio \rightarrow sistema} \quad (6.4)$$

$$W'_{sistema \rightarrow medio} = -W_{medio \rightarrow sistema} \quad (6.5)$$

**Trabajo cíclico** Se denomina así al realizado en un proceso  $C$  en el que el estado final coincide con el inicial. En este caso:

$$W_{ciclo} = \oint_C \vec{F} \cdot d\vec{l} \quad (6.6)$$

En general este trabajo no es nulo.

### 6.1.2. Trabajo y procesos cuasiestáticos

Pareciera que el trabajo macroscópico se debiera calcular del mismo modo que el microscópico, reemplazando las variables microscópicas  $\vec{F}$  y  $d\vec{l}$  por las variables macroscópicas relevantes, pero no es tan directo. Es conveniente recordar que en mecánica, en el

momento de definir la energía potencial asociada a una fuerza conservativa, se impuso que la fuerza en cuestión moviera a la partícula desde una posición inicial a otra final *sin acelerarla*, con el fin de no incluir a la energía cinética en el balance. Ahora es necesario imponer una condición similar.

### Proceso cuasiestático

Se define un proceso cuasiestático como aquel en que tanto el estado inicial, el final, y todos los estados intermedios son de equilibrio. Conforme a lo indicado en 3.4.6, esto no es físicamente posible, puesto que para pasar de un estado de equilibrio a otro (distinto) el sistema debe necesariamente pasar por estados intermedios que no son de equilibrio, por lo que los procesos cuasiestáticos son solo una idealización. Es válido cuestionarse qué sentido tiene definir procesos físicamente imposibles: más adelante se mostrará que algunos procesos reales pueden *emularse* recurriendo a dos procesos cuasiestáticos.

### Observaciones

1. Un proceso cuasiestático se puede considerar como una sucesión ordenada de estados de equilibrio.
2. Un proceso real es una sucesión *temporal* de estados de equilibrio y no equilibrio.
3. Luego:

$$\text{Proceso real} \implies \text{No cuasiestático}$$

4. Aplicando el contrarrecíproco se concluye que:

$$\text{No es un proceso real} \iff \text{Cuasiestático}$$

El proceso cuasiestático se puede imaginar como el límite de una sucesión de procesos reales. La figura 6.2 a la izquierda muestra un proceso real “violento”, en el que se deja caer un bloque de 10 kg sobre un fluido, separado del medio por medio de un émbolo ideal. El proceso claramente no es cuasiestático. En el proceso de la derecha se deja caer un bloque de 5 kg, se espera a que el sistema alcance el equilibrio, y luego se deja caer un segundo bloque de 5 kg. Este proceso tampoco es cuasiestático, pero es menos “violento” que el primero. En términos más técnicos, los estados intermedios en el proceso de la derecha se apartan menos del equilibrio que los del lado izquierdo.

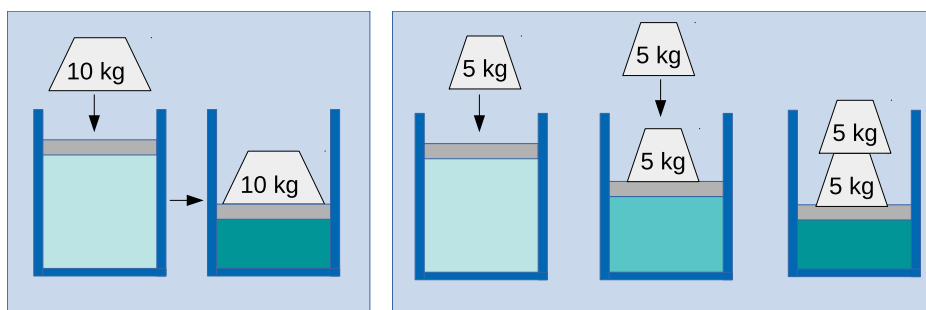


Figura 6.2: *Procesos no cuasiestáticos*

---

Es posible ahora imaginar que el proceso se realiza dejando caer, uno tras otro, diez bloques de 1 kg, esperando después de la caída de cada bloque que el sistema alcance el equilibrio antes de soltar el bloque siguiente. Ahora los estados intermedios son menos lejanos al equilibrio que en la figura 6.2, pero se requiere más tiempo. Es fácil predecir que si se deja caer pesos de un gramo cada vez, los estados intermedios se apartan aun menos del equilibrio, pero al costo de incrementarse significativamente la duración del proceso.

Si, como indica la figura 6.3, en vez de dejar caer pesos de un gramo se deja caer granos de arena, uno por uno, el sistema apenas se aparta del equilibrio y el proceso descrito sería una buena aproximación a un proceso cuasiestático. Sin embargo, si un grano de arena fina <sup>1</sup> tiene una masa de aproximadamente  $3 \times 10^{-7}$  kg, se requeriría un proceso de varios miles de millones de etapas, lo que es en la práctica prohibitivo.

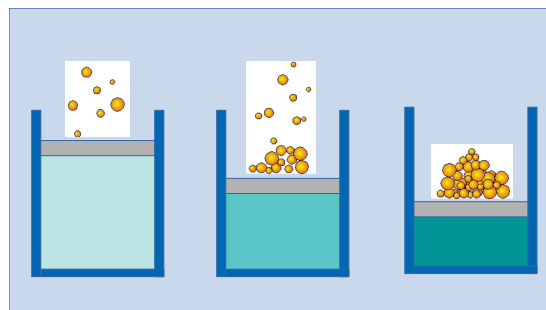


Figura 6.3: *Proceso casi cuasiestático*

### 6.1.3. Trabajo cuasiestático y no cuasiestático: diferencias

Existen diferencias substantivas entre los procesos y trabajos cuasiestáticos y los que no lo son.

#### a) Especificación de los estados

En un proceso cuasiestático, al ser los estados intermedios de equilibrio, la presión  $P$  puede especificarse con un solo número, como se ilustra al lado izquierdo de la figura 6.4. La cámara contiene un gas que se comprime suavemente, de modo que aproximadamente se mantienen las condiciones de equilibrio durante el proceso.

El lado derecho de la figura 6.4 representa el caso contrario, en que el gas se comprime violentamente con el golpe de un martillo pesado. Ahora la porción de gas que se encuentra inmediatamente bajo el émbolo es la primera en experimentar la compresión, de modo que ahí la presión es más elevada que en el resto del recipiente. Luego, la presión es una función de las coordenadas y del tiempo  $P = P(x, y, z, t)$ . Estos estados no se pueden especificar con un solo valor de la presión.

---

<sup>1</sup>La arena fina corresponde a un tamaño de grano 125-250  $\mu\text{m}$

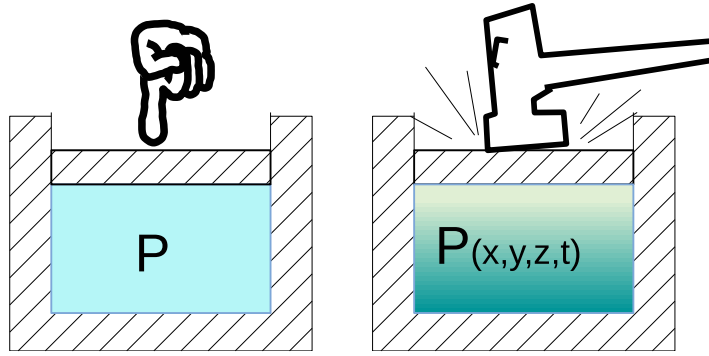


Figura 6.4: Izquierda, *compresión suave*, derecha, *compresión repentina*

### b) Relación entre trabajo cuasiestático y no cuasiestático

En una etapa elemental del proceso descrito a la izquierda de la figura 6.4, el medio realiza sobre el sistema un trabajo  $w_{cuas}$  que se invierte únicamente en comprimir el gas. Por el contrario, una etapa elemental del proceso descrito a la derecha, en que el medio realiza un trabajo  $w_{nocuas}$ , este trabajo se invierte en comprimir el gas y en generar ondas de sonido, por lo que se requiere un *mayor* trabajo para realizar la misma compresión. Se desprende que:

$$w_{nocuas} \geq w_{cuas} \quad (6.7)$$

#### 6.1.4. Trabajo cuasiestático PdV elemental

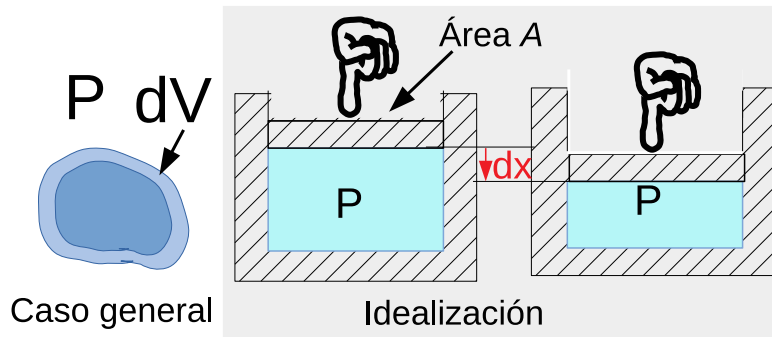


Figura 6.5: *Trabajo realizado sobre el sistema durante una compresión cuasiestática*

Una situación común es aquella en que el medio comprime al sistema, que puede ser un gas, líquido o sólido, situación que se muestra en la figura. Al ser el proceso cuasiestático, el sistema y el medio deben estar en equilibrio y sus presiones son iguales entre si. La fuerza que el medio ejerce sobre el sistema es el producto de la presión por el área del émbolo,  $F = PA$ . Puesto que el desplazamiento del émbolo es  $dx$ , paralelo a la fuerza, el trabajo realizado sobre el sistema es  $w = \vec{F} \cdot d\vec{x} = +Fdx$ , donde el signo + se coloca para enfatizar. Luego

$$w = Fdx = PAdx \quad (6.8)$$

---

Por otra parte, la variación  $dV$  del volumen del sistema es *negativa* y en módulo igual a  $Adx$ , luego  $dV = -Adx$ , con lo que

$$w = -PdV \quad (6.9)$$

### Observaciones

1. La expresión 6.9 es válida solo para procesos cuasiestáticos. Si el proceso no lo es, se aplica la desigualdad 6.7 y  $w \geq -PdV$ .
2. La presión en la expresión 6.9 es la presión *del sistema*, que a su vez es igual a la del medio por encontrarse ambos en equilibrio.
3. Además, la presión en 6.9 es la presión *antes* de la compresión.
4. La expresión 6.9 solo se puede aplicar a una compresión (o expansión) hidrostática, en que la presión asume el mismo valor en todas direcciones.
5. Si  $w$  es el trabajo realizado por el medio sobre el sistema y  $w'$  el realizado por el sistema sobre el medio, entonces

$$w' = -PdV_{medio} = -P(-dV_{sistema}) = +PdV = -w \quad (6.10)$$

consistentemente con la ecuación (6.5).

### 6.1.5. Trabajo cuasiestático PdV extendido

Para calcular el trabajo realizado sobre el sistema es preciso especificar el proceso. Notar que al tratarse de un proceso cuasiestático, todos los estados involucrados son de equilibrio y por lo tanto se pueden describir por medio de la presión y el volumen, es decir, el par  $(P, V)$ . Luego;

- Cualquier punto en el plano PV es un estado de equilibrio.
- Todo estado de equilibrio se puede representar por un punto en el plano PV.
- Un proceso cuasiestático que lleva al sistema desde el estado A al B se representa como una curva continua en el plano PV.
- Hay muchos procesos cuasiestáticos diferentes que llevan al sistema del estado A al estado B.
- Un proceso no cuasiestático no se puede representar en el plano PV.

La figura 6.6 muestra el plano  $PV$  con un estado inicial A y uno final B. Las tres curvas representan procesos cuasiestáticos diferentes que llevan de A a B.

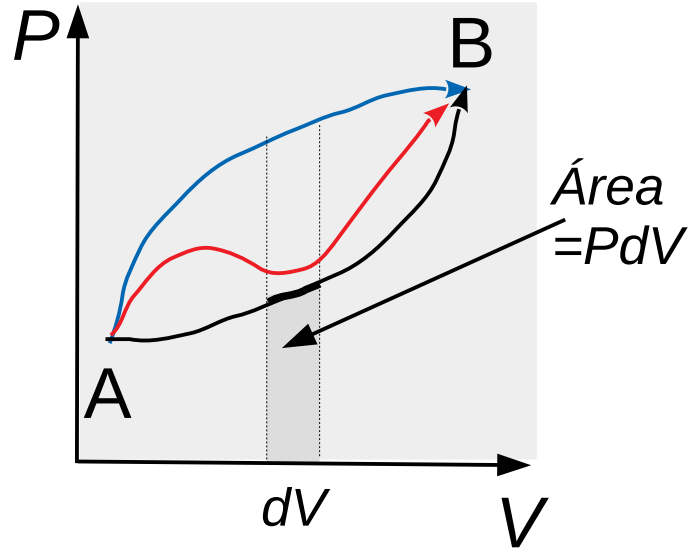


Figura 6.6: Trabajo extendido. El área indicada es el producto  $PdV$ . Las curvas en color son procesos alternativos que conectan los mismos estados A y B

El área bajo el proceso elemental resaltado en la curva de color negro es  $PdV$ . Puesto que el trabajo es  $-PdV$ , se concluye que:

*El trabajo realizado por el medio sobre el sistema en un proceso cuasiestático a lo largo de una curva dada, es el área bajo la curva con signo menos (-).*

### 6.1.6. Trabajo $PdV$ cíclico

La figura esquematiza un proceso cíclico, en que el estado inicial es igual al final. Se puede elegir arbitrariamente dos puntos 1 y 2 de modo que el proceso cíclico sea la unión de dos procesos, el  $a$  de  $2 \rightarrow 1$  y el  $b$   $1 \rightarrow 2$ . Entonces el trabajo realizado sobre el sistema en el ciclo es la suma  $W_a + W_b$ .  $W_b$  es el área bajo la curva  $b$  con signo menos.  $W_a$  es también el área bajo la curva  $a$  con signo menos, pero como se la recorre en sentido contrario hay un signo menos adicional y queda positivo.

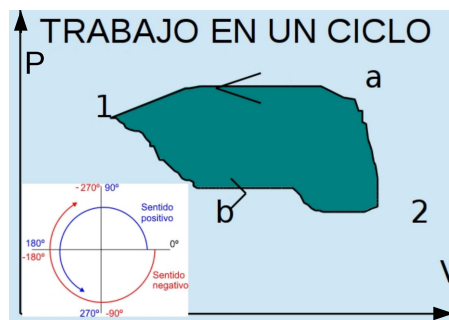


Figura 6.7: Trabajo cíclico. El trabajo es igual al área enlazada por la curva cerrada, asignándosele el signo según la regla de la mano derecha

Luego  $W_{ciclo}$  es el área bajo  $a$  menos el área bajo  $b$ , siempre que el proceso (la curva) se recorra según el sentido positivo (regla de la mano derecha). Si se hiciera en el sentido contrario, se asignaría un signo menos adicional. Luego, denotando  $c$  a la unión de las curvas  $a$  y  $b$ ,  $c = a \cup b$ , se concluye que:

$$W_{ciclo} = \oint_c -PdV \quad (6.11)$$

$$= \text{Area enlazada por la curva} \times \begin{cases} +1 & \text{si se recorre en sentido positivo} \\ -1 & \text{si se recorre en sentido negativo} \end{cases}$$

## 6.2. Otras formas de trabajo

Fuera de los sistemas denominados  $PVT$ , que quedan determinados por dos de esas variables, existen situaciones en que las variables relevantes son otras.

### 6.2.1. Tensión superficial

La superficie de los líquidos presenta algunos fenómenos que son parte de la vida cotidiana:

- Un pequeño insecto puede quedar atrapado en el agua y no poder salir de ella, incluso si está muy cerca de la pared del recipiente.
- El líquido en un recipiente de área pequeña, particularmente en un capilar, no tiene la superficie plana sino un menisco cóncavo (en el caso del mercurio es convexo).
- Es necesario realizar trabajo para inflar una pompa de jabón.

#### Origen físico de la tensión superficial

La tensión superficial se origina en que las moléculas en la superficie de un líquido (también un sólido) experimentan un desbalance de fuerzas. La figura 6.8 sugiere que una molécula en el seno del líquido experimenta interacciones con otras moléculas hasta cierta distancia, representada por el círculo gris.

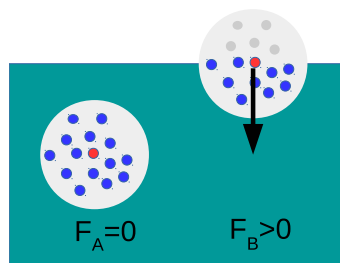


Figura 6.8: Origen de la tensión superficial. La molécula en la superficie experimenta atracción por las moléculas cercanas por abajo, pero no por arriba



En el caso A, correspondiente a una molécula en el seno del líquido, la molécula roja experimenta en promedio interacciones simétricas en todas direcciones, lo que arroja como resultado una fuerza neta cero. Si, por el contrario, la molécula se encuentra en la superficie como en el caso B, no hay moléculas por el lado de arriba que la puedan atraer, lo que da por resultado una fuerza hacia el interior del líquido. Se concluye que la molécula en rojo no puede estar en equilibrio por fuera de la superficie, pues aparecen fuerzas restitutivas que la atraen hacia el interior. Un efecto de la tensión superficial, entonces, es minimizar el área de la superficie del líquido.

### Trabajo realizado al aumentar el área del sistema

La figura 6.9 describe un alambre doblado en forma de U, de ancho  $L$ , sobre el que se extiende una película jabonosa. La “U” se cierra con un alambre móvil que se puede traccionar en la dirección  $x$  para aumentar el área de la película. La parte derecha de la figura indica que la película tiene dos caras y hay que considerar el aumento de área asociada a cada una, por lo que este aumento es  $dA = 2Ldx$ .

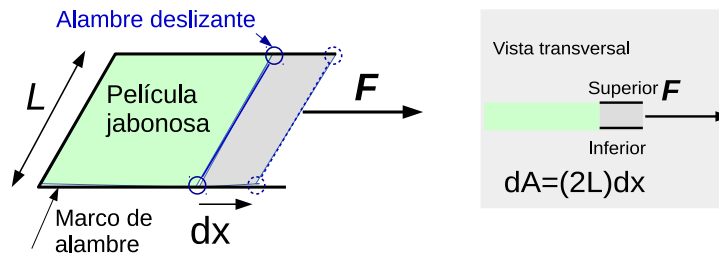


Figura 6.9: Película jabonosa sobre un alambre en U. Desplazar el sector recto móvil hacia la derecha aumenta el área en  $2Ldx$ .

Empíricamente se sabe que es necesario aplicar una fuerza  $F$  hacia la derecha para estirar la película -también para mantenerla. El trabajo ejercido por el medio sobre la película (el sistema) al mover la barra hacia la derecha en  $dx$  es

$$w_A = Fdx \quad (6.12)$$

Pero  $dx = dA/(2L)$ , luego

$$w_A = FdA/(2L) \quad (6.13)$$

Se define la *tensión superficial*  $\alpha$  (también se usan las letras  $\gamma$  y  $\sigma$ ) como  $\alpha = F/2L$ . Notar que  $L_{tot} = 2L$  es el perímetro total del borde de la película, entonces  $\alpha = F/L_{tot}$  y se puede interpretar  $\alpha$  como fuerza por unidad de longitud. El trabajo -cuasiestático- realizado por el medio sobre el sistema al incrementar su área en  $dA$  queda ahora en la forma:

$$w_A = \alpha dA \quad (6.14)$$

La tensión superficial tiene unidades de N/m o, más comúnmente, J/m<sup>2</sup>, que permite interpretarla como la energía necesaria para incrementar la unidad de área de un sistema.

Esta propiedad se usará en el capítulo sobre transiciones de fase donde se mostrará que genera una barrera contra la nucleación de una nueva fase, figura 12.17.<sup>2</sup>

Nótese que la tensión superficial es siempre positiva, lo que explica que los sistemas, particularmente los líquidos, minimicen su área. Si fuera negativa, los sistemas tenderían a extender su perímetro espontáneamente, lo que nunca se ha observado (correspondería a una inestabilidad de la materia).

La tensión superficial es una función de la temperatura y se anula a la temperatura crítica, concepto a ser estudiado en la sección sobre transiciones de fase. La figura 6.10 muestra la dependencia del coeficiente de tensión superficial del agua en función de la temperatura. Los cuadrados azules son mediciones experimentales y la curva roja el ajuste de Guggenheim Katayama:

$$\alpha_{G-K} \approx \alpha_o(1 - T/T_c)^n \quad (6.15)$$

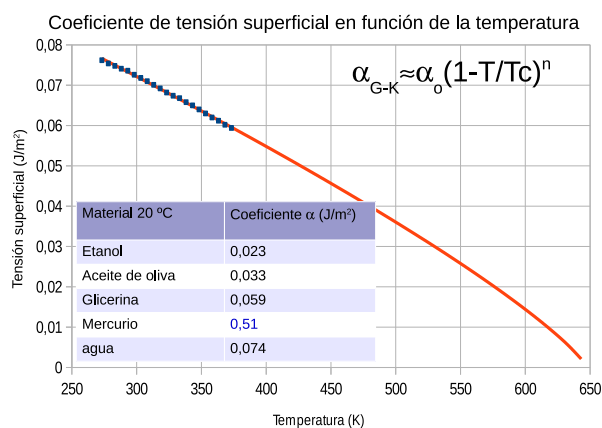


Figura 6.10: Dependencia de la tensión superficial con la temperatura.

donde  $\alpha_o$  y  $T_c$  son constantes asociadas a cada líquido, mientras que  $n$  es un valor cercano a la unidad, que depende también del líquido en cuestión. El inserto muestra además la tensión superficial de algunos líquidos comunes a 20 °C.

## Forma de las gotas de lluvia

El hecho que, abandonada a si misma, una gota minimice su energía superficial significa que asumirá la forma esférica, minimizando su superficie. No obstante, muchas personas creen que la forma de una gota de lluvia es similar a la que se atribuye a una lágrima. En efecto, las gotas de lluvia pequeñas, menores a 1 mm, son esféricas. Puesto que caen a través de un medio viscoso, el roce altera su forma y [se achatan por encima de 2 mm](#). A la fecha de la redacción de estos apuntes, la página web de la Dirección Meteorológica de Chile -entre muchas otras- dibuja las gotas con la forma errónea.

<sup>2</sup>La tensión superficial juega un papel importante en la metalurgia extractiva del cobre, particularmente en el [proceso de flotación](#).

## 6.2.2. Trabajo eléctrico

Numerosos sistemas operan con corrientes eléctricas, en cuyo caso las magnitudes termodinámicas más relevantes son la carga eléctrica  $\Theta$  cuya unidad es Coulomb (C) y el potencial eléctrico  $\Phi$ , definido como energía por unidad de carga, cuya unidad es el Volt igual a 1 Joule/Coulomb (J/C)<sup>3</sup>, además de la temperatura, por lo que se denominaría un sistema  $(\Phi, \Theta, T)$ .

La figura 6.11 describe el esquema de un sistema constituido por un dispositivo eléctrico cualquiera (motor, computador, etc) mientras que la fuente eléctrica, batería, red, solar u otra fuente, forma parte del medio. El dispositivo está conectado a la tierra (sistema de referencia a potencial  $\Phi = 0$ ) a fin de cerrar el circuito, la tierra es parte del medio. Alternativamente, en el proceso de cargar una batería, por ejemplo, el sistema estaría constituido por la batería y el medio contendría a la fuente que carga la batería.

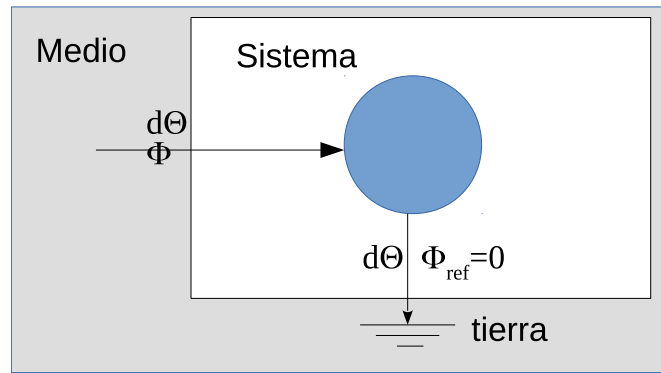


Figura 6.11: Esquema de un dispositivo eléctrico.

En un proceso infinitesimal el medio transfiere al sistema una carga eléctrica  $d\theta$  al potencial  $\Phi$ , mientras el sistema devuelve al medio (a través de la tierra) la misma carga al potencial  $\Phi_{tierra} = 0$ . La energía transferida por el medio al sistema -trabajo eléctrico- es entonces:

$$w_{elec} = \Phi d\Theta \quad (6.16)$$

Del mismo modo que en la ec. (6.5), si  $w'$  es el trabajo realizado por el sistema sobre el medio:

$$w'_{elec} = \Phi d\Theta_{medio} = \Phi d(-\Theta_{sistema}) = -w_{elec}$$

donde se usó el hecho que la carga que ingresa al medio es igual y de signo opuesto a la que ingresa al sistema.

Notar que, si el potencial de la referencia no fuera cero, sino que asumiera otro valor  $\Phi_{ref}$ , la ecuación (6.16) se convertiría en:

$$w_{elec} = (\Phi - \Phi_{ref})d\Theta \quad (6.17)$$

<sup>3</sup>No se usan aquí  $V$  para el potencial ni para el Volt, ni tampoco  $Q$  para la carga, porque pueden confundirse con el volumen y el calor.

---

### 6.2.3. Otras formas de trabajo

No se discutió, por ser ampliamente conocido, el trabajo al extender o comprimir un resorte unidimensional:

$$w_{1D} = Fdx \quad (6.18)$$

Incluyéndola, se puede notar que las formas de trabajo enumeradas anteriormente:

$$\begin{aligned} w_{1D} &= Fdx \\ w_{PdV} &= -PdV \\ w_A &= \alpha dA \\ w_{elec} &= \Phi d\Theta \end{aligned}$$

se pueden escribir todas en la forma:

$$w_X = \xi_X dX \quad (6.19)$$

donde  $X$  es una variable extensiva y  $dX$  denota la cantidad de variable extensiva transferida por el medio al sistema, mientras que  $\xi_X$  es una variable intensiva -que luego se denominará intensiva conjugada de  $X$ - que indica cuán cargada de energía ingresa  $dX$  al sistema, ec. (9.2).

Existen varias otras formas en que el medio puede transferir energía al sistema:

1. Trabajo de magnetización  $w_{mag} = \vec{H} \cdot d\vec{M}$ , en que  $\vec{H}$  es la intensidad de campo magnético y  $\vec{M}$  el vector magnetización.  $\vec{M}$  es la magnitud extensiva y  $\vec{H}$  la intensiva.
2. Trabajo de polarización eléctrica  $w_{pol} = \vec{E} \cdot d\vec{P}$ , en que  $\vec{E}$  es el campo eléctrico y  $\vec{P}$  el vector polarización.  $\vec{P}$  es la magnitud extensiva y  $\vec{E}$  la intensiva.
3. Transferencia química a través de la masa, aunque en este caso, por costumbre, no se habla de “trabajo químico”.
4. Otros...

## 6.3. Calor

Como es común en física, ciencia que -con excepciones como “entropía”- recurre a palabras de uso común con un significado técnico, a veces muy diferente al cotidiano, la palabra “calor” se usa en termodinámica con un significado preciso, que corresponde a una forma de transferir energía.

Los primeros humanos presumiblemente disponían de un concepto de calor asociado al fuego. Más adelante aparecieron los primeros intentos de racionalización, que en el mundo occidental están asociados a los cuatro elementos de los filósofos presocráticos: tierra, agua, aire y *fuego*, idea que persistió occidente hasta tiempos relativamente recientes <sup>4</sup>.

---

<sup>4</sup>Por ejemplo *La vida es sueño*, Calderón de la Barca, verso 2681.

---

Ya en el s XI, Abu al-Rayhan Muhammad ibn Ahmad al-Biruni (Irán, 973–1048) percibió una relación entre calor y movimiento <sup>5</sup>, que en occidente se formalizó a fines del s XIX.

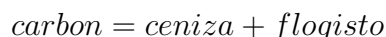
Desde el punto de vista de la ciencia moderna, se destacan Francis Bacon <sup>6</sup> y Robert Hooke <sup>7</sup>, quienes en el s. XVII relacionaron el calor con el movimiento. Sin embargo, fueron las ideas Joseph Black <sup>8</sup> las que configuraron la primera teoría científica del calor y definieron parte del lenguaje.

### 6.3.1. Las viejas teorías del *flogisto* y el *calórico*

Más allá de los planteamientos genéricos, se propuso al menos dos teorías del calor ya abandonadas, aunque parte del lenguaje utilizado, así como algunos errores conceptuales, persisten en la actualidad. No conviene ridiculizar esas teorías, en algún momento permitían sistematizar las observaciones disponibles.

#### El flogisto

Hacia 1667 Johann Joachim Becher intentó entender el calor como un fluido presente en los cuerpos combustibles, poco después denominado *flogisto*. De este modo se explicaba la combustión como la pérdida del flogisto. Esto permitía racionalizar las observaciones disponibles, simbólicamente escribiendo, por ejemplo:



En la combustión, el flogisto abandonaba el carbón, lo que explicaba la menor masa de las cenizas. Aparentemente a nadie le preocupó que el proceso inverso, añadir *flogisto* a la ceniza para obtener carbón, nunca fuera observado.

Esta teoría confundía los procesos de transferencia térmica con la combustión. Antoine-Laurent de Lavoisier (1743-1794) notó que la combustión de los metales aumenta la masa del residuo, lo que es inconsistente con la teoría. Lavoisier estableció que la combustión está asociada al oxígeno del aire, y que la reacción química de oxidación y el calor, aunque aparezcan frecuentemente relacionados, son conceptos diferentes. A partir de este momento la teoría del flogisto declinó para ser rápidamente abandonada.

#### El calórico

La teoría del *calórico* o *substancia del calor*, que evoca a la del flogisto, asociaba el calor con un “fluido sutil” que impregnaba todos los cuerpos. Fue formulada inicialmente por el mismo Lavoisier, y en términos generales proponía:

---

<sup>5</sup>Amelia Carolina Sparavigna, *The Science of al-Biruni*, Departamento de Ciencia Aplicada y Tecnología, Politécnico de Turín, Italia.

<sup>6</sup>... *the very essence of heat, or the substantial self of heat, is motion and nothing else*,... Francis Bacon (1561-1626), *Novum Organum* (1620)

<sup>7</sup>Atribuye el calor *al movimiento o la agitación de sus partes* Robert Hooke (1635-1703), citado en *Historia de las Ciencias*, John Gribbin

<sup>8</sup>Joseph Black (1728-1799), fue un destacado catedrático de la Universidad de Glasgow. Descubrió el magnesio, aisló el dióxido de carbono y realizó otros importantes aportes a la termodinámica

- 
1. El calor es un fluido sutil que impregna los cuerpos.
  2. Fluye de los cuerpos calientes a los más fríos.
  3. El calórico se conserva, no puede ser creado ni aniquilado.
  4. El calórico se autorepele.

Esta teoría permite explicar numerosas observaciones:

1. El frío es ausencia de calórico.
2. Los cuerpos calientes contienen mucho calórico y los fríos no. El flujo de calórico de los primeros a los segundos se explica porque las unidades de calórico se repelen entre ellas.
3. Durante la combustión se expelen el calórico.
4. Explica la dilatación térmica: al ingresar el calórico autorrepelente, las fuerzas de repulsión incrementan el volumen del cuerpo.
5. Permitía mediciones cuantitativas, de hecho, el calorímetro fue inventado por Lavoisier [7.4.4](#).

El propio Sadi Carnot usó el concepto de calórico en su opúsculo [11.1.4](#). No obstante, surgirían fenómenos que no pueden ser explicados por la teoría del calórico.

### Primera falla de la teoría del calórico

En primer lugar, los experimentos (tan simples como pesar una botella de agua cuando esta está caliente y cuando está fría) mostraron que el calórico carecía de masa <sup>9</sup>.

### Segunda falla de la teoría del calórico

La dilatación térmica se explica por el propio volumen del calórico que impregna los cuerpos. Sin embargo, no todos los cuerpos se dilatan al calentarse. La figura [6.12](#) muestra que al agua se *contrae* al calentarse desde 0 °C hasta 4 °C, para empezar a dilatarse a partir de esta temperatura. Esta es una falla que la teoría del calórico no es capaz de explicar.

---

<sup>9</sup>[Experimentos de Rumford](#)

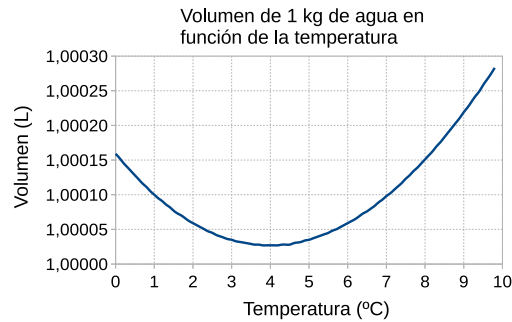


Figura 6.12: *Volumen de 1 kg de agua en función de la temperatura. De 0 a 4 °C el agua se **contrae** al calentarse*

### Tercera falla de la teoría del calórico

Finalmente, la teoría del calórico fue definitivamente descartada por Rumford<sup>9</sup>, cuyos experimentos en una fábrica de cañones demolieron uno de los pilares de la teoría, la conservación del calórico. Los cañones se fabricaban moldeando primero un cilindro de bronce y luego perforando el alma con una broca, proceso en que tanto el cañón como la broca y las virutas se calentaban notablemente. En términos del calórico se explicaba que las virutas tendrían menor capacidad para retener el calórico, liberándolo.

Rumford reemplazó la broca afilada por una roma, que genera muchas menos virutas, demostrando que los componentes también se calentaban, incluso más que antes, llegando -para asombro de los testigos- a hacer hervir agua. Era la primera vez que se hacía hervir agua sin fuego. El experimento mostró a su vez que el *trabajo* mecánico realizado con la broca y el *calor* corresponden a una misma magnitud física, que ahora se llama energía, y son parcialmente intercambiables entre ellos (se podía “convertir trabajo en calor”). Ya en esa época se encontraban en funcionamiento la máquina de vapor de Thomas Newcomen (sección 11.1.3) y más recientemente la de James Watt (sección 11.1.4), que permitían parcialmente “convertir calor en trabajo”.

Es interesante notar que las características atribuidas al calórico, en el lenguaje actual, lo asimilaban a una magnitud extensiva. El núcleo de la falla de la teoría es que el calor no es una magnitud extensiva (ni intensiva) y tampoco es una función o variable de estado, característica que comparte con el trabajo.

### 6.3.2. El experimento de Joule

El concepto de equivalencia entre calor y trabajo fue establecido a firme como consecuencia del experimento de Joule<sup>10</sup>. La figura 6.13 representa esquemáticamente su experimento, el que consiste de:

<sup>10</sup>James Prescott Joule (1818-1889, físico, matemático y fabricante de cerveza)

- Un recipiente lleno de agua, térmicamente aislado, en la medida que lo permitía la tecnología del s. XIX, provisto de un termómetro.
- Un sistema de paletas que, al hacerse girar, agitan el agua.
- Un sistema de poleas que, al caer el cuerpo de masa  $M$ , hace girar las paletas.

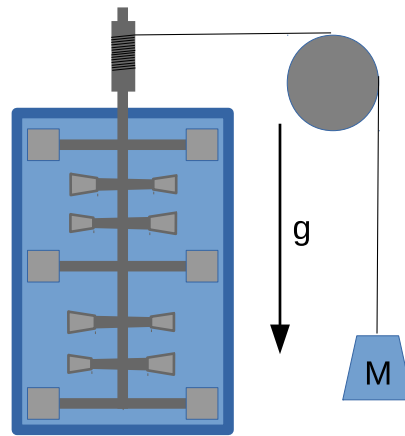


Figura 6.13: *Experimento de Joule. El peso cayendo, a través de la polea, hace girar las paletas dentro del recipiente lleno de agua.*

El experimento consiste en medir la temperatura del agua antes de la caída del peso. Luego se deja caer el peso una distancia conocida  $h$ , de modo que su variación de energía potencial es  $Mgh$ . Esta energía se transmite mecánicamente (energía cinética rotacional) suministrada a las paletas que, al agitar el agua, la calientan, midiéndose nuevamente su temperatura después de la caída.

El resultado del experimento arrojó dos resultados importantes:

1. Una unidad dada de trabajo mecánico produce siempre el mismo aumento de temperatura del agua. Esto prueba que existe una relación definida entre trabajo y calor.
2. La unidad de energía necesaria para calentar el agua, mediante el fuego u otro mecanismo térmico, es la caloría, en ese tiempo definida como la energía necesaria para elevar la temperatura de un 1 g de agua en 1 °C. Por otra parte, se conocían unidades para la energía transferida por medios mecánicos. Joule estableció que existía una equivalencia de modo que, según sus mediciones,  $1 \text{ cal} = 4,14 - 1,5 \text{ J}$ . El valor aceptado actualmente es  $1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}$ <sup>11</sup>.

Joule sabía que también se calentaría el recipiente (calorímetro) que contiene al agua, por lo que antes se aseguró de medir la energía necesaria para calentar en un grado la temperatura del calorímetro, para luego considerarla en el cálculo.

La conclusión de Joule es que tanto el trabajo como el calor son ambas formas de energía y midió el factor de conversión de unidades térmicas de energía a unidades mecánicas. Con alguna resistencia inicial, la idea se propagó y fue luego comunmente aceptada, hasta ahora.

<sup>11</sup>Ver la página web del [National Institute of Standards \(NIST\)](http://www.nist.gov). Joule hizo sus cálculos en unidades inglesas de la época, la denominación de Joule para la unidad de energía del sistema internacional es posterior.



### 6.3.3. Definición operacional del calor

Hasta ahora se ha usado la palabra *calor* sin haberla definido, apelando al significado común. Sin embargo es necesario precisarlo. La definición del diccionario de la academia, a la fecha de la redacción de estos apuntes, es (sexta acepción): *6. m. Fís. Energía que pasa de un cuerpo a otro y es causa de que se equilibren sus temperaturas.* No está mal, considerando que no es un diccionario técnico, pero en estos apuntes aun no se ha definido la temperatura.

Considerar un sistema constituido por dos subsistemas A y B (se puede pensar en ellos como sistema y medio). Ahora se impone restricciones de modo que no pueden intercambiar energía mecánicamente (paredes rígidas), eléctricamente (paredes eléctricamente aislantes), ni químicamente (paredes impermeables). En términos de variables extensivas, A y B no pueden intercambiar ninguna de las señaladas en la sección 6.1. Esto significa que no existe ninguna de las formas de trabajo indicadas en la sección 6.1, por lo que  $W = 0$ . La figura 6.14 esquematiza estas condiciones y el proceso cuando los sistemas A y B se ponen en contacto.

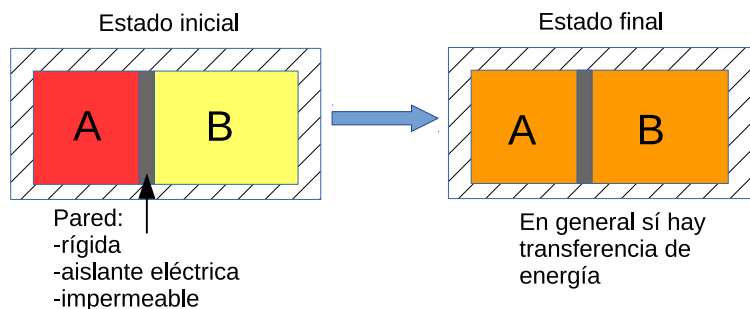


Figura 6.14: *Sistemas que interactúan térmicamente hasta llegar al equilibrio.*

Empíricamente se encuentra que bajo estas condiciones las propiedades -y por lo tanto los estados- de ambos sistemas cambian: uno de ellos se “calienta” y el otro se “enfía”. Se observa que existe intercambio de energía entre ambos, proceso de intercambio que se denomina “térmico” y la forma en que se transfirió la energía se denomina *calor*. Nótese que esta definición es operacional, indica cómo realizar el experimento para encontrar el intercambio térmico, pero no hace conjetura alguna sobre la naturaleza del calor.

### 6.3.4. Propiedades del calor

- Notación: el calor se denota con la letra  $Q_A$  o  $Q_B$ , según el sistema al que se refiera.
- Empíricamente,  $Q_A + Q_B = 0$  o  $Q_B = -Q_A$ . Esta condición se puede obtener si se impone la ley de conservación de la energía, que se trata en la sección 6.4.1.
- La transferencia térmica -el calor  $Q$ - no está asociada a la transferencia de ninguna magnitud extensiva “visible” o directamente medible <sup>12</sup>.

<sup>12</sup>En el próximo capítulo se mostrará que está asociada a la transferencia de entropía

Una cuestión de lenguaje: el calor, de igual modo que el trabajo, está definido solamente asociado a una transferencia de energía. No tiene sentido hablar del calor “contenido” en un sistema. Puesto que el calor solamente “vive” durante la transferencia, es, estrictamente hablando, incorrecto decir “calor transferido”, porque el calor es una forma de transferir energía. Es equivalente a decir “energía transferida térmicamente transferida”, redundante. No obstante, la expresión “transferencia de calor” está tan arraigada que se la acepta, aunque sea un abuso de lenguaje, entendiendo que tanto quien lo dice como quien lo escucha están al tanto. Se trata de una noción derivada de la teoría del calórico, que quedó tan fuertemente arraigada en el vocabulario que es difícil o imposible de extirpar.

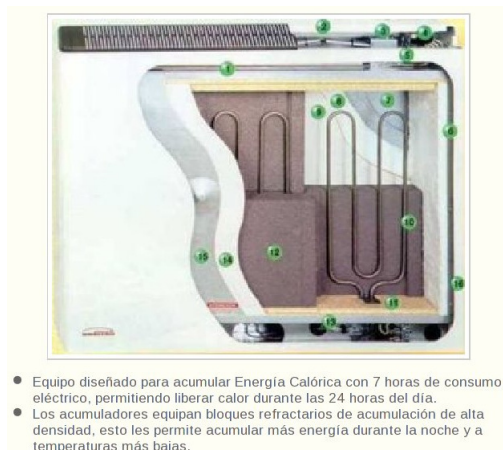


Figura 6.15: *Propaganda que ofrece un acumulador de energía calórica, lo que es conceptualmente erróneo*

Un asunto diferente y más problemático se muestra en la figura 6.15, imagen capturada en internet. Se trata de un aviso comercial para ofrecer un *acumulador de energía calórica*. El dispositivo es una estufa eléctrica, que calienta placas de cerámica de conductividad térmica moderada a baja, de modo que se calientan durante el día y emiten calor (ya es esto un abuso de lenguaje) en la noche.

Puesto que el calor solamente existe durante una transferencia, no puede ser guardado dentro de un sistema (no es una magnitud extensiva). Eso no significa que la estufa no funcione, lo hace, pero la explicación es diferente. Suena natural -si no se ha estudiado termodinámica- decir que efectivamente el calor se guarda en el interior de la estufa. Lo que realmente se guarda es una magnitud extensiva, la entropía, como se verá en el capítulo siguiente. Desde luego, nadie pretendería vender una estufa llamándola *acumulador de entropía* (comprarla, menos).

### 6.3.5. Interpretación actual del calor

En la actualidad el calor se interpreta como energía transferida a través de movimiento molecular, sea traslacional como en un gas, vibracional como en un sólido, ambas en un líquido. Esta afirmación se refiere a dos mecanismos de transferencia térmica: conducción y convección, existiendo un tercer mecanismo asociado a la radiación, que se trata en el capítulo 15.

---

La teoría cinética de los gases, desarrollada en el s. XIX, y que se trata en el capítulo 13, establece que las moléculas se encuentran en movimiento y permite encontrar un modelo en el que la conductividad térmica de un gas (la capacidad de un material para transportar energía) es, según la ecuación 14.47:

$$\kappa = \frac{r}{4} n \bar{v} \lambda k_B$$

donde  $r$  es una constante adimensional entre 3 y 6 y  $\lambda$  la distancia recorrida por una molécula entre dos colisiones. Esta expresión permite apreciar que la conducción está directamente relacionada con la velocidad molecular.

En los sólidos, los átomos de los mismos se encuentran vibrando, de modo que el acoplamiento entre las vibraciones de unos y otros transfiere energía térmicamente. Es interesante notar que la transferencia de energía que se denomina *calor* a escala macroscópica es, en estos ejemplos, una transferencia de energía cinética desde el punto de vista microscópico. El vínculo conduce a una animación que representa la [conducción térmica en un sólido](#). La animación modela realmente la conducción térmica en un aislador eléctrico, en el caso de un metal la conducción se debe en su mayor parte al movimiento de los electrones.

## 6.4. Primera ley de la termodinámica

La primera ley es el principio de conservación de la energía, concepto que tardó algún tiempo en consolidarse

### 6.4.1. Conservación de la energía

#### Energía

Isaac Newton, fundador de la mecánica, no usó el concepto de energía (pero sí el de momentum). El primer acercamiento al concepto proviene de Leibnitz, quien denominó *vis viva* a la cantidad  $mv^2$ , donde  $m$  es la masa y  $v$  la velocidad, el doble de lo que ahora se denomina energía cinética. Leibnitz había notado que en varias situaciones esa cantidad se conservaba.

Parece que el término *energía* fue usado por primera vez por Thomas Young en los primeros años del s. XIX, aún refiriéndose a la energía cinética, mientras que la expresión *energía potencial* fue acuñada por William Rankine hacia la mitad del s. XIX. A partir de ese momento su uso se generalizó.

Ya se describió cómo, gracias en parte a los experimentos de Joule, fue posible reconocer al calor como otra forma (de transferir) energía. Luego se entendió que también existen otras formas de transferirla, extendiéndose el concepto a fenómenos eléctricos y magnéticos.

---

## Conservación de la Energía

Quien primero planteó la hipótesis de conservación de la energía fue Emilia du Chatelet<sup>13</sup>. Hacia 1837, Karl Friedrich Mohr hipotetizó sobre la convertibilidad entre diferentes formas de energía. Hacia 1853, Joule realizó su ya famoso experimento 6.3.2. Es interesante notar que algún tiempo antes (1842) el médico Julius Robert von Mayer llegó a conclusiones similares por medio de observaciones radicalmente diferentes. Durante un viaje a Asia notó que la sangre de sus pacientes tenía un rojo más intenso<sup>14</sup>. Entendió que eso ocurría porque, debido al calor, consumían menos oxígeno para mantener la temperatura corporal. Hacia 1845 publicó una monografía en que establecía que calor y trabajo eran ambas formas de energía y determinó el factor de conversión.

Se atribuye a Hermann von Helmholtz la declaración explícita del principio de conservación de la energía, que en los siguientes años se extendió a través de la comunidad científica.

### 6.4.2. Conservación de la energía en Termodinámica

En el lenguaje termodinámico la conservación de la energía, considerada la 1ª ley de la termodinámica, se puede enunciar de las siguientes formas equivalentes:

- La energía del universo local es constante.
- En un sistema aislado, la energía es constante.
- La energía no se puede crear ni destruir.

La primera ley tiene, desde el punto de vista lógico, la condición de axioma, puesto que no se puede deducir de otras leyes. Sin perjuicio de lo anterior, en 1915 la matemática Emilia Nöther estableció que, en cualquier sistema físico, una simetría está siempre asociada a una ley de conservación. Así, la homogeneidad del espacio determina la conservación del momento lineal, y la isotropía del espacio determina la conservación del momento angular. La simetría de las leyes físicas con respecto al tiempo, es decir, la suposición de que las leyes físicas son siempre las mismas<sup>15</sup>, conlleva la conservación de la energía. Por el contrario, la no conservación de la energía, creándose o aniquilándose, significaría que las leyes físicas cambian en el tiempo.

Algún crítico puede afirmar que la conservación de la energía no es más que una tautología: los físicos hacen trampa y cada vez que encuentran que la energía no se conserva, inventan una nueva forma de energía para sumarla y hacer que el total se conserve. Hay algo de cierto en eso, pero lo crucial está en la frase *sumarla y hacer que el total se conserve*. Eso no es trivial, y precisamente el argumento a favor, desde el punto de vista epistemológico, es que ese procedimiento es consistente. Desde el punto de vista de la validez de las leyes, la 1ª ley se valida permanentemente a través de las predicciones que genera y que, hasta ahora, han resultado correctas.

---

<sup>13</sup>Gabrielle Emilie Le Tonnelier de Breteuil, Marquesa de Chatelet (1706-1749)

<sup>14</sup>En esa época aun era frecuente usar la sangría como recurso terapéutico para casi cualquier cosa.

<sup>15</sup>Este lenguaje es un tanto coloquial, se expresa matemáticamente en términos de simetrías de operadores

La conservación de la energía tiene carácter local, la energía se conserva punto a punto. Eso significa que no es posible la aniquilación de 1 J de energía en una región del espacio y la creación de 1 J en otra región, eso sería conservación global y no local. En otras palabras, la única forma en que puede cambiar la energía de un sistema, es que ingrese o salga energía del mismo, lo que debe ocurrir a través de la superficie del sistema. Esto se puede expresar en terminos matemáticos: si  $\vec{J}_E$  es el vector densidad de flujo de energía total ( $\text{Jm}^{-2}\text{s}^{-1}$ ) entonces debe cumplirse:

$$\nabla \cdot \vec{J}_E = 0$$

### 6.4.3. 1ª Ley en términos de calor y trabajo

Considerar un sistema que interactúa con el medio evolucionando desde un estado a otro próximo, como se esquematiza en la figura 6.16. El sistema es de color celeste y el medio gris claro. Se usan las siguientes convenciones:

- Las variables de estado se dibujan en el interior del sistema.
- Calor y trabajo, que no son variables de estado, se dibujan fuera de las cajas y por encima de la flecha.
- Las magnitudes extensivas transferidas por el medio al sistema ( $dE$ ,  $dS$ ,  $dV$ , etc.) se dibujan debajo de la flecha.

Nótese que  $w$  es cualquier forma de trabajo o incluso la suma de varios de ellos.

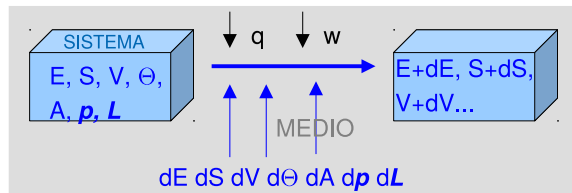


Figura 6.16: Sistema que evoluciona entre dos estados próximos interactuando con el medio

La primera ley en este caso se escribe:

$$dE = q + w \quad (6.20)$$

Esta expresión es, hasta donde se sabe, válida *siempre*: no requiere que los estados inicial o final sean de equilibrio o no, y tampoco requiere que el proceso sea cuasiestático. No obstante, si el proceso no es cuasiestático, no se puede reemplazar  $w$  como  $w_{cuas} = -PdV$  (ni  $\Phi d\Theta$  o  $\alpha dA$ , según corresponda).

En cambio, si el proceso fuera cuasiestático, en cuyo caso los estados inicial y final deben ser de equilibrio, sí se podría escribir:

$$dE = q - PdV \quad (6.21)$$

---

Nuevamente, si la prima ' denota al medio, desde el punto de vista de este sería

$$dE' = q' + w' = -q - w = -dE \quad (6.22)$$

#### 6.4.4. Conservación de energía en una colisión

Considerar la colisión plástica entre dos cuerpos del mismo material e igual masa  $m$ , representada en la figura 6.17. Antes de la colisión ambos objetos se mueven con velocidades opuestas de módulo  $v$ , por lo que después de la colisión plástica el cuerpo resultante está inmóvil en el centro de masas. Se supuso una colisión frontal para que el cuerpo resultante no rote.

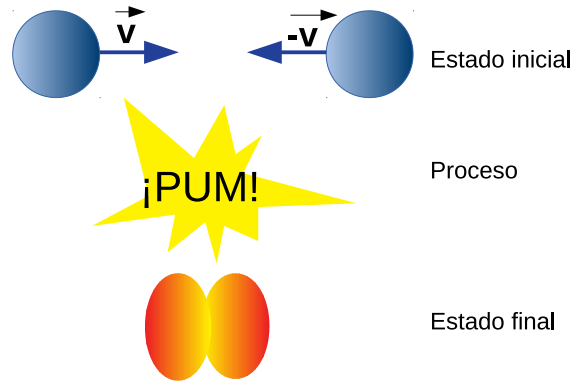


Figura 6.17: Colisión plástica frontal entre dos objetos macroscópicos iguales, representada en el centro de masas.

Considerar el balance de energía. El sistema de los dos cuerpos puede considerarse como un sistema aislado (para que no haya ondas de sonido ni conducción térmica), por lo que, según la 1ª ley, la energía debe conservarse.

Antes de la colisión la energía cinética es  $2 \times \frac{1}{2}mv^2$ . Después de la colisión la velocidad es cero y la energía cinética es por lo tanto cero, y parece que no se conservara la energía. Esta dificultad proviene de suponer que en ambas situaciones, antes y particularmente después de la colisión toda la energía es cinética de traslación, lo que no es efectivo. De hecho, la experiencia nos dice que el cuerpo resultante estará caliente, por lo que se puede afirmar que la energía cinética se convirtió en calor y este a su vez calentó a los cuerpos, afirmación que no hace referencia a la estructura interna de la materia.

Si se considera que la materia está constituida por partículas, en última instancia, átomos, es posible representar una visión microscópica de la colisión como en la figura 6.18. El sólido se puede modelar como  $2N$  átomos ( $N$  en cada cuerpo) vibrando en torno a sus posiciones de equilibrio con oscilaciones armónicas.

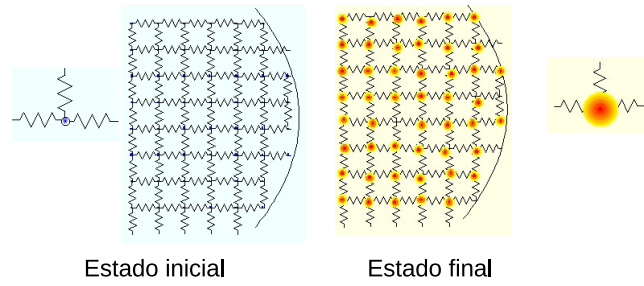


Figura 6.18: *Visión microscópica de la colisión anterior.*

De este modo, la energía cinética traslacional del estado inicial se transfiere a energías cinética y potencial elástica de los átomos vibrando, cuya suma iguala a la energía cinética traslacional inicial. El detalle de este modelo puede consultarse en la sección [8.3.1](#).





# Capítulo 7

## Temperatura absoluta

En este capítulo se introduce el concepto de temperatura y se encuentra la relación entre la entropía transferida por medio al sistema y magnitudes medibles, calor y temperatura.

### 7.1. Ley cero

En la sección 3.4.6 se indicó que el equilibrio termodinámico entre dos sistemas involucra simultáneamente todos los equilibrios discutidos en esa oportunidad. La tabla 7.1 muestra que cada equilibrio en particular requiere que una magnitud intensiva determinada sea común a ambos sistemas en equilibrio:

Tabla 7.1: *Magnitud intensiva asociada al equilibrio*

Sistema	Magnitud intensiva común	Comentario
Equilibrio mecánico PVT	$P$	Presión
Equilibrio mecánico superficial	$\alpha$	Tensión superficial
Equilibrio eléctrico	$\Phi$	Potencial eléctrico
Equilibrio químico	$\mu$	Potencial químico, por definir
Equilibrio térmico	$T$	<i>Temperatura</i> , a ser definida ahora

Considerese dos sistemas en equilibrio térmico. Según lo discutido en la sección 3.4.5 no existe flujo térmico (calor) entre ellos. Fue Fowler (1931) quien notó que la existencia de la temperatura constituía en sí un axioma, al que denominó *ley cero de la termodinámica*. Esto se hace en base a las siguientes consideraciones:

1. Se define como *más caliente* al sistema que *cede energía* en una interacción térmica.
2. Es posible ordenar los estados de equilibrio de los sistemas de menos caliente a más caliente.

- 
3. En el equilibrio térmico, dos sistemas A y B deben tener alguna propiedad en común. Por definición se establece que esta propiedad es la temperatura: dos sistemas en equilibrio térmico están a la misma temperatura. Este enunciado es el que constituye la ley cero de la termodinámica.
  4. Transitividad: si los sistemas A y B están a la misma temperatura, y los sistemas B y C están a la misma temperatura, entonces A y C están a igual temperatura. Esta propiedad permite construir termómetros. <sup>1</sup>

## 7.2. Temperatura empírica

Se denomina temperatura empírica a cualquier escala que cumpla los puntos enumerados anteriormente y que se basa en las propiedades de un sistema particular. Para esto se procede de manera operacional, es decir, no se dice qué es una temperatura empírica, sino cómo construir un termómetro y se define como temperatura lo que este mide.<sup>2</sup>

Esto requierese puede realizar a través de las siguientes operaciones

1. Se elige un sistema de referencia A (o más de un sistema) que dispone de estados fácilmente reproductibles, denominados puntos fijos. Ejemplos pueden ser agua en equilibrio con hielo, agua hirviendo, plomo fundiéndose, etc.
2. Se asigna a los puntos fijos valores arbitrarios de temperatura  $\theta_1, \theta_2, \dots$
3. Se elige un sistema C denominado termómetro, que debe tener una propiedad  $x$  cuya magnitud crezca (o disminuya) de manera continua al estar en contacto con cuerpos cada vez más calientes, en el sentido definido anteriormente <sup>1</sup>. Esta propiedad  $x$  se denomina *parámetro termométrico*.
4. Se mide los valores del parámetro termométrico del sistema C (el termómetro) en equilibrio con el sistema de referencia A en los puntos fijos:
  - A  $x_1$  le corresponde  $\theta_1$
  - A  $x_2$  le corresponde  $\theta_2$
5. Se elige arbitrariamente una función termométrica  $\theta(x)$

Esto suena engorroso, pero se aclara al considerar el termómetro de mercurio.

### 7.2.1. El termómetro de mercurio y la escala centígrada

Este termómetro y el de alcohol funcionan de manera similar, como se describe a continuación.

---

<sup>1</sup>Del mismo modo que se establece para la longitud: si A y B tienen la misma longitud, y B y C también tienen la misma longitud, entonces A y C tienen la misma longitud. Esto permite construir un sistema para medir, la regla

<sup>2</sup>Similarmente al tiempo, que operacionalmente se define como aquello que se mide con un reloj

---

1. Sistema de referencia A: agua. Dispone de dos puntos fijos

- a) Agua en equilibrio con hielo a presión ambiente.
- b) Agua hirviendo a presión ambiente

Ambos puntos fijos requieren que el agua sea de alta pureza (agua deionizada) y que se especifique explícitamente el valor de la presión atmosférica.

2. A los puntos fijos anteriores se les asigna temperaturas 0 y 100 respectivamente <sup>3</sup>

3. Termómetro: es un tubo capilar parcialmente relleno con un líquido (mercurio o alcohol coloreado) como se muestra esquemáticamente en la figura 7.1. El parámetro termométrico es la longitud  $x$  de la columna de líquido dentro del capilar.

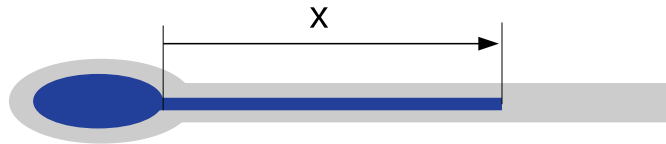


Figura 7.1: *Termómetro de mercurio,*

4. Se coloca el termómetro en contacto con el sistema A

- a) Se mide la longitud  $x_1$  de la columna de líquido en el capilar cuando A se encuentra en el estado (punto fijo 1) hielo fundente, al que se asignó temperatura 0.
- b) Se mide la longitud  $x_2$  de la columna de líquido en el capilar cuando A se encuentra en el estado (punto fijo 2) agua hirviendo, al que se asignó temperatura 100.

5. Se asigna arbitrariamente una función termométrica, en este caso:

$$\theta(x) = \frac{x - x_1}{x_2 - x_1} \times 100 \quad (7.1)$$

De este modo, si  $x = x_1$  la temperatura es 0 y si  $x = x_2$  la temperatura es 100. Esta temperatura se conoce como antigua escala centígrada. <sup>4</sup>

Notar que este termómetro no podría funcionar usando agua en lugar de mercurio o alcohol, según lo discutido a propósito de la figura 6.12, puesto que el agua se contrae entre 0 °C y 4 °C.

Han existido varias escalas empíricas, casi todas en desuso.

---

<sup>3</sup>Originalmente Celsius la definió al revés, 0 al agua hirviendo y 100 al hielo fundiéndose. Presumiblemente, viviendo en Suecia, le interesaba medir *el frío*.

<sup>4</sup>La escala Celsius, que es la que se usa actualmente, difiere sutilmente de la centígrada y se define a partir de la temperatura absoluta.

- Rømer: Ole Christensen Rømer construyó un termómetro asignando el cero al punto de congelación de una salmuera y 60 al de ebullición, cayó rápidamente en desuso.
- Fahrenheit: Daniel Gabriel Fahrenheit fijó el cero usando una mezcla refrigerante y 96 a la temperatura del cuerpo humano (hay varias versiones). En la actualidad se usa únicamente en EEUU.
- Rankine: ( William Rankine,1859) usa las divisiones Fahrenheit partiendo del cero absoluto, actualmente en desuso.
- Reamur: (René Antoine Ferchault de Réaumur 1731) El cero corresponde al hielo fundente y 80 a la ebullición del agua, en desuso.

### 7.2.2. Otros termómetros

El termómetro de mercurio ha caído en desuso, en parte por la toxicidad de los vapores de mercurio y el riesgo subsecuente a una ruptura, y en parte debido a que los termómetros que ocupan como parámetro termométrico una señal eléctrica pueden ser conectados más fácilmente a un computador.

#### Termómetro de termopar

A veces mal traducido como termocupla (por la expresión anglosajona *thermocouple*), se basa en el efecto termoeléctrico.

Este efecto consiste en que un alambre conductor (o semiconductor) cuyos extremos se encuentran a diferentes temperaturas presenta también una diferencia de potencial eléctrico entre los extremos. En el extremo a mayor temperatura la agitación térmica de los electrones es ligeramente mayor que en el frío, por lo que estos migran hacia el extremo frío, hasta que el campo eléctrico generado induce una corriente en el sentido contrario, de modo que el sistema alcanza un estado estacionario. Por esto el extremo a mayor temperatura es positivo. La situación se esquematiza en la figura 7.2 a). La diferencia de potencial entre los extremos depende de la diferencia de temperatura y de una propiedad del material (el coeficiente termoeléctrico).

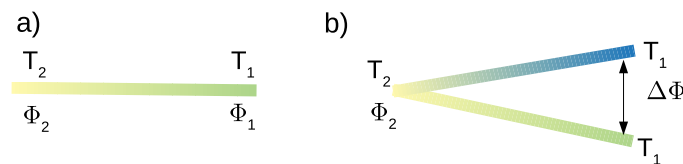


Figura 7.2: a) Esquema del efecto termoeléctrico, b) esquema del termómetro de termopar.

La parte b) de la figura 7.2 ilustra dos alambres unidos en un punto a temperatura  $T_2$ . Si los dos alambres fueran del mismo material, el potencial en el extremo de ambos alambres a temperatura  $T_1$  sería el mismo y  $\Delta\Phi$  sería nulo. Por el contrario, si se trata de dos materiales diferentes, con diferente coeficiente termoeléctrico, un voltímetro medirá una diferencia de potencial  $\Delta\Phi$ . Esta es la base de funcionamiento, pero el esquema real

---

es más complejo porque necesita un sistema adicional a una temperatura de referencia (generalmente hielo fundente) no indicado en la figura. Los controladores electrónicos emulan esa referencia, simplificando el uso.

Existen termómetros electrónicos basados en termistores, materiales con coeficiente de temperatura negativo (la resistencia eléctrica decrece al aumentar la temperatura), ópticos e infrarrojos, que no requieren contacto con la muestra, etc.

## 7.3. Temperatura absoluta

En esta sección se trata de determinar cómo se distribuye la energía entre dos sistemas en equilibrio térmico, como se indica en la figura 7.3. El universo local está constituido por dos sistemas A y B, que pueden interactuar a través de una pared diatérmica, es decir, que permite la interacción térmica. La pared es rígida y no permite interacción mecánica, aislante eléctrica y no permite interacción eléctrica, etc. La única interacción posible es térmica.

### 7.3.1. Distribución de la energía entre dos sistemas

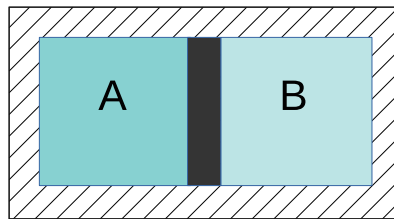


Figura 7.3: Sistemas A y B que pueden interactuar a través de una pared diatérmica (permite la interacción térmica).  $A \cup B = U$  está aislado

El problema es ahora determinar cómo se distribuye la energía entre los sistemas A y B. Por conservación de la energía debe ser

$$E_A + E_B = E_o \quad \text{es una constante} \quad (7.2)$$

La 1ª ley no permite especificar exactamente cuánta energía hay en cada sistema. Permite que toda esté almacenada en A, toda en B, o cualquier situación intermedia.

Por otra parte, la 2ª ley establece que en el estado de equilibrio el universo debe maximizar su entropía:

$$S_U = S_A(E_A) + S_B(E_B) \quad \text{debe ser máximo} \quad (7.3)$$

Conviene expresar  $E_B$  en función de  $E_A$ :

$$E_B = E_o - E_A$$

luego

$$S_U = S_A(E_A) + S_B(E_B = E_o - E_A)$$

---

Derivando con respecto a  $E_A$ :

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S_A}{\partial E_A}\right)_V + \left(\frac{\partial S_B}{\partial E_B}\right)_V \times \left(\frac{\partial E_B}{\partial E_A}\right)_V &= 0 \\ \left(\frac{\partial S_A}{\partial E_A}\right)_V - \left(\frac{\partial S_B}{\partial E_B}\right)_V &= 0 \quad \text{o} \\ \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V \Big|_A &= \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V \Big|_B \quad \text{condición de equilibrio} \end{aligned}$$

Se desprende que si los sistemas A y B están en equilibrio, entonces comparten la propiedad

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V$$

la que es entonces un parámetro termométrico. Puesto que todos los sistema tienen entropía, es además un parámetro universal.

### 7.3.2. Definición de temperatura absoluta

En vista del razonamiento anterior, se define la temperatura absoluta  $T$  de un sistema en equilibrio como:

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V \quad (7.4)$$

La unidad de temperatura absoluta es K, kelvin (no °K ni grado kelvin).

### 7.3.3. Propiedades de la temperatura absoluta

#### Derivada inversa

La definición de temperatura absoluta 7.4 satisface las condiciones bajo las cuales se derivó le ec. (1.4), por lo que se puede poner:

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V \quad (7.5)$$

**Propiedades:**  $T > 0$

Puesto que el número de configuraciones accesibles  $\Omega$  crece con la energía,  $S = k_B \ln \Omega$  también crece con la energía y su derivada es positiva, luego  $T > 0$ .

**Propiedades: el sistema más caliente está a mayor temperatura**

Más arriba se definió como sistema **más caliente** al que cede energía en una interacción térmica, es decir, el calor es negativo  $q < 0$ . La figura 7.4 muestra dos sistemas A y B en un estado inicial muy próximo al equilibrio, que después de una interacción térmica pura alcanzan el estado de equilibrio. Se supone que inicialmente B estaba más caliente que A, por lo que  $q_B < 0$ .

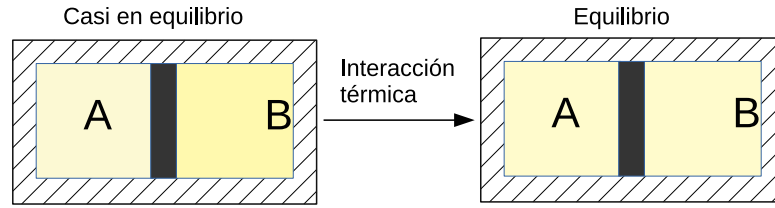


Figura 7.4: *Interacción térmica entre dos sistemas inicialmente casi en equilibrio*

Al pasar del casi equilibrio al equilibrio la entropía de  $A \cup B$  debe aumentar, como consecuencia de la ley de crecimiento de la entropía. Entonces

$$\begin{aligned} dS &= \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_V \Big|_A dE_A + \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_V \Big|_B dE_B > 0 \\ &= \frac{1}{T_A} dE_A + \frac{1}{T_B} dE_B > 0 \end{aligned}$$

expresión que es el desarrollo en serie de Taylor de la entropía. En la segunda línea se usó la definición de temperatura absoluta, ec.(7.4).

Puesto que la interacción es puramente térmica:

$$\begin{aligned} dE_A &= q_A \\ dE_B &= q_B \\ q_B &= -q_A < 0 \end{aligned}$$

Luego,

$$\begin{aligned} \frac{q_A}{T_A} - \frac{q_A}{T_B} &> 0 \\ \frac{1}{T_A} &> \frac{1}{T_B} \\ T_B &> T_A \end{aligned}$$

Por lo tanto, el sistema más caliente está a mayor temperatura.

### 7.3.4. Otras escalas y listado de temperaturas

#### Escala Celsius

La escala Celsius, basada en la escala centígrada, actualmente *se define* en términos de la escala de temperatura absoluta. Notar que la unidad de temperatura es °C (grado celsius), mientras que la de temperatura absoluta es K (kelvin). Las conversiones más comunes son:

$$\text{Kelvin a grado celsius} \quad T(^{\circ}\text{C}) = T(K) - 273,15 \quad (7.6)$$

$$\text{Grado fahrenheit a grado celsius} \quad T(^{\circ}\text{C}) = (T(^{\circ}\text{F}) - 32) + 5/9 \quad (7.7)$$

$$\text{Grado fahrenheit a kelvin} \quad T(K) = (T(^{\circ}\text{F}) - 32) + 5/9 + 273,15 \quad (7.8)$$

La tabla muestra una selección de temperaturas, desde la más baja obtenida en un laboratorio hasta la más elevada concebible.

Tabla 7.2: *Listado de temperaturas*

Sistema	Temperatura K
Mínima temperatura obtenida en un laboratorio	$3,6 \times 10^{-3}$
Fondo de radiación en el espacio	2,7
Ebullición del helio líquido a presión ambiente	4,11
Ebullición del nitrógeno líquido a presión ambiente	77,35
Congelamiento del agua a presión ambiente	273,15
Punto triple del agua	273,16
Cuerpo humano	310
Temperatura crítica del agua	647,096
Fusión del $Ta_4HfC_5$	4488
Superficie del sol	5700
Interior del sol	$10^7$
Explosión termonuclear (bomba de hidrógeno)	$10^8$
Universo al momento del big bang	$10^{30}$

## 7.4. Capacidades térmicas

La capacidad de un sistema es una medida cuantitativa de su habilidad para almacenar algo. Esta capacidad puede ser total o diferencial. En el caso de un estanque de agua, por ejemplo, su capacidad será grande si añadirle un  $m^3$  de agua apenas altera su nivel. La definición de capacidad térmica es muy similar.

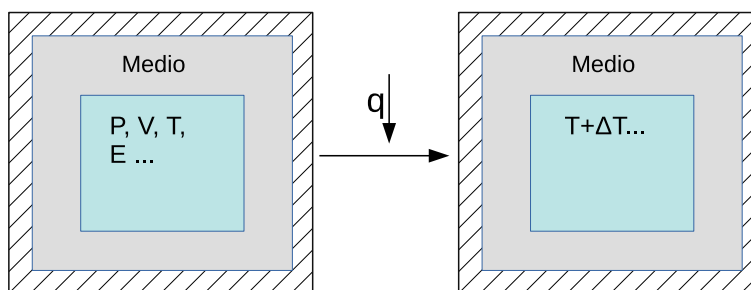


Figura 7.5: *Incremento en la temperatura de un sistema al interactuar con el medio*

La figura 7.5 representa dos estados próximos de un sistema que interactúa térmicamente con el medio, de modo que su temperatura se incrementa en  $\Delta T$ . Debe notarse que es preciso especificar el proceso a través del cual se realiza la interacción. Se define dos capacidades térmicas para el sistema (en principio se puede definir más, pero estas son las de interés práctico).



---

### 7.4.1. Capacidad térmica a volumen constante $C_V$

Se considere un proceso de transferencia térmica desde el medio al sistema manteniendo constante el volumen de este.

$$C_V = \left( \frac{q_V}{\Delta T} \right) \quad (7.9)$$

Sus unidades son J/K. Puesto que el proceso se realiza a volumen constante el medio no realiza trabajo y

$$\Delta E = q_V + w_V$$

Además

$$\lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left( \frac{\Delta E}{\Delta T} \right) \Big|_V = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V$$

Luego se puede poner

$$C_V = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \quad (7.10)$$

Notar que aunque  $C_V$  se definió a través de un proceso, al estar igualado a una relación entre variables de estado es también una variable de estado.  $C_V$  depende solamente del estado (no se puede decir que dependa o no del proceso, porque este ya fue fijado).

### 7.4.2. Capacidad térmica a presión constante $C_P$

En este caso se considere un proceso de transferencia térmica desde el medio al sistema manteniendo constante la presión del mismo.

$$C_P = \left( \frac{q_P}{\Delta T} \right) \quad (7.11)$$

Sus unidades también son J/K. Ahora el proceso a presión constante no mantiene fijo el volumen y el medio sí realiza trabajo sobre el medio:

$$\begin{aligned} \Delta E &= q_P + w_P \\ \Delta E &= q_P - P\Delta V \quad \text{suponiendo proceso cuasiestático} \\ q_P &= \Delta E + P\Delta V \end{aligned}$$

Luego

$$C_P = \left( \frac{\Delta E}{\Delta T} \right) \Big|_P + \left( \frac{P\Delta V}{\Delta T} \right) \Big|_P$$

que, al tomar el límite  $\Delta T \rightarrow 0$  conduce a:

$$C_P = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_P + P \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (7.12)$$

Notar que las ecuaciones 7.10 y 7.12 no son simétricas.

---

La capacidad térmica a presión constante es mayor en general que a volumen constante. Una idea simple es que a volumen constante el agente externo -el medio- invierte toda su energía en aumentar la temperatura. Por otra parte, a presión constante, invierte una parte en realizar trabajo y otra en aumentar la temperatura, por lo que el denominador  $\Delta T_P$  es menor y por ello el cociente que define la capacidad es menor. Se sigue de aquí que en los gases, muy compresibles, ambas capacidades difieren sensiblemente. Por el contrario, en líquidos y sólidos las dos capacidades son muy parecidas. La relación  $C_P \geq C_V$  se puede demostrar como una relación general usando las herramientas del capítulo 9 (formalismo).

### 7.4.3. Calores específicos

Las capacidades antes definidas se refieren a un sistema completo. En las tablas de referencia están presentadas con respecto a la unidad de masa o molar. Por este motivo se definen los *calores específicos* como sigue:

#### Calor específico por unidad de masa

Definición:

$$c_V = C_V/M \quad c_P = C_P/M \quad (7.13)$$

donde  $M$  es la masa del sistema. Existen dos, uno a volumen constante  $c_V$  y otro a presión constante  $c_P$ . Sus unidades son  $\text{JK}^{-1}\text{kg}^{-1}$ .

#### Calor específico por mol

Definición:

$$c_V = C_V/\nu \quad c_P = C_P/\nu \quad (7.14)$$

donde  $\nu$  es el número de moles. También existen dos, uno a volumen constante  $c_V$  y otro a presión constante  $c_P$ . Sus unidades son  $\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ . Puesto que se usa el mismo símbolo, es necesario consultar las unidades de las tablas para determinar a cuál se refieren.

Tanto las capacidades  $C_V$  y  $C_P$  como los calores específicos son funciones de la temperatura. La tabla 7.3 muestra calores específicos para algunos materiales.

Son engañosas las altas capacidades del hidrógeno y el helio: sus densidades son tan bajas que el volumen de 1 kg de hidrógeno gaseoso es de  $11 \text{ m}^3$ . Por otra parte destaca el enorme calor específico del agua, siendo uno de los más elevados. De ahí, por ejemplo, su capacidad de apagar el fuego,<sup>5</sup> ya que una masa dada de agua es capaz de enfriar varias veces su masa de combustible. Recíprocamente es fácil quemarse con agua caliente o algo que contenga mucha agua (como una papa caliente).

En general los calores específicos son funciones de la temperatura y la presión.

---

<sup>5</sup>Estrictamente hablando, fuego de tipo A: combustibles normales que dejan residuo como madera, papel, carbón, etc.

Tabla 7.3: Calores específicos a presión constante a temperatura ambiente

Material	calor específico	
	$\text{kJK}^{-1}\text{kg}^{-1}$	$\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$
Gas ideal monoatómico		$\frac{5}{2}R=20,8$
Helio	5,1932	20,8
Argón	0,5206	20,8
Gas ideal diatómico		$\frac{7}{2}R=29,1$
Aluminio	0,897	24,2
Aire	1,012	29,19
Carbono (diamante)	0,5091	6,115
Carbono (grafito)	0,710	8,53
Agua	4,181	75,327
Hielo (0 °C)l	2,050	38,09
Nylon 66	1,20-2,09	
Ladrillo	0,84	
Madera	0,49	

La figura 7.6 muestra el calor específico del agua  $c_P \text{ JK}^{-1}\text{kg}^{-1}$  en función de la temperatura. El valor promedio es  $4,19 \text{ JK}^{-1}\text{kg}^{-1}$  y, como indica el gráfico, se la puede tomar como constante con muy poco error.

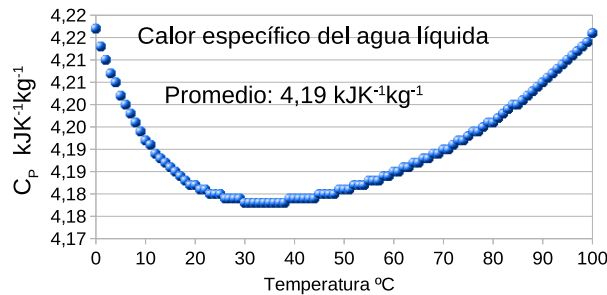


Figura 7.6: Calor específico del agua  $c_P$  en función de la temperatura.

#### 7.4.4. Calorimetría

Las capacidades térmicas son, en principio, medibles. En la práctica es muy difícil medir una capacidad a volumen constante, puesto que generalmente un cambio en la temperatura involucra un cambio de volumen <sup>6</sup>. Por el contrario, es mucho más fácil medirla a presión constante, por medio de un instrumento denominado *calorímetro*, representado esquemáticamente en la figura 7.7.

El calorímetro es un recipiente rodeado de un aislador térmico (aislapol, lana de vidrio, lana de alúmina, puede ser un termo, etc.). Está equipado con un termómetro y un resistor

<sup>6</sup>El cambio de volumen se describe por medio del coeficiente de dilatación térmica definido en la ec. (9.17)

de resistencia  $R$ . Estando el calorímetro vacío, se hace pasar una corriente eléctrica  $I$  a través del resistor durante un tiempo  $t$ , de modo que la energía transferida térmicamente al calorímetro es  $q_P = RI^2t$ . El termómetro mide el incremento de temperatura  $\Delta T$ , con lo que se determina la capacidad térmica del calorímetro  $C_P^{\text{calorímetro}} = q_P/\Delta T$ .

Luego se repite el experimento colocando una cantidad conocida de la muestra, midiéndose esta vez un aumento de temperatura  $\Delta T' < \Delta T$ , con lo que se determina la capacidad térmica del sistema (calorímetro+muestra)  $C_P^{\text{Total}} = q_P/\Delta T'$ . La capacidad térmica de la muestra es entonces la diferencia  $C_P^{\text{muestra}} = C_P^{\text{Total}} - C_P^{\text{calorímetro}} = q_P/\Delta T' - q_P/\Delta T$ .

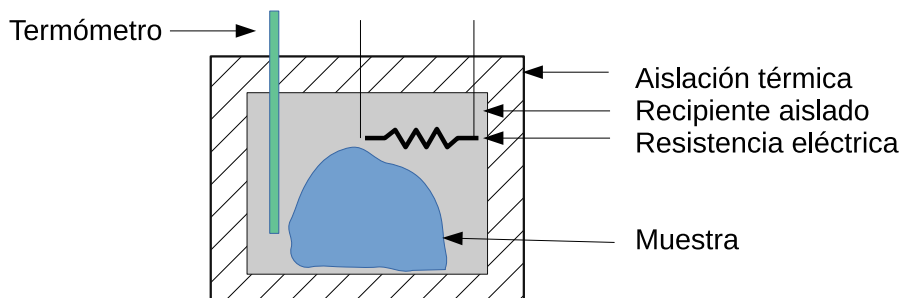


Figura 7.7: Esquema de un calorímetro

#### 7.4.5. Fuente térmica

La expresión *fente térmica* es una idealización para referirse a un sistema tan grande -comparado con los otros con que interactúa- que su variación de temperatura es despreciable frente a la que experimentan los otros cuerpos que interactúan con él.

Lo anterior suele idealizarse aun más afirmando que una fuente térmica tiene capacidad térmica “infinita”, es decir, tan grande que puede absorber o emitir cualquier cantidad de calor sin que su temperatura cambie.

Antes se daba como ejemplo el océano, pero ahora se sabe que los humanos sí pueden cambiar su temperatura, y parece que está ocurriendo. La temperatura de un río o un lago puede ser cambiada por una planta generadora de energía de gran envergadura, etc.

### 7.5. Transferencia reversible de entropía

*Transferir entropía no es gratis*

Hasta ahora la entropía  $S = k_B \ln \Omega$  solo la podido calcularse para algunos sistemas idealizados. En esta sección se mostrará que es posible relacionarla directamente con magnitudes medibles: calor y temperatura. Se concluirá que, así como la energía no se puede transferir sola, sino asociada siempre a alguna otra magnitud extensiva, transferir entropía no es gratis: también su transferencia debe estar asociada a otra magnitud extensiva, generalmente la energía.

### 7.5.1. Interacción térmica reversible, estados próximos

Considérese la situación descrita en la figura 7.8, en la que el sistema interactúa con el medio a través de un proceso reversible, lo que significa que no existe creación de entropía ni en el sistema, ni en el medio ni en la frontera entre ambos.

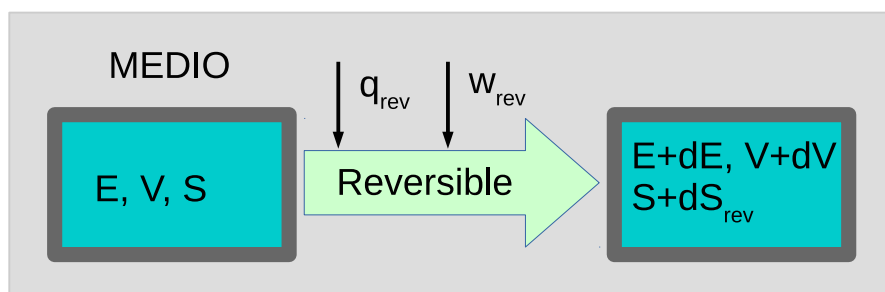


Figura 7.8: Sistema que interactúa reversiblemente con el medio

Debido al desarrollo de la energía  $E(S, V)$  en serie de Taylor se puede poner

$$\begin{aligned} dE &= \left( \frac{\partial E}{\partial S} \right)_V dS + \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_S dV \\ &= TdS + \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_S dV \end{aligned}$$

donde la derivada  $\left( \frac{\partial E}{\partial S} \right)_V$  se reemplazó por  $T$  usando la ec.(7.5).

Por otra parte, debido a la conservación de la energía en un proceso reversible:

$$dE = q_{rev} + w_{rev} = q_{rev} - PdV \quad (7.15)$$

Restando ambas ecuaciones:

$$(TdS - q_{rev}) + \left[ \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_S + P \right] dV = 0 \quad \forall dS, dV \quad (7.16)$$

Es importante destacar que la ec. (7.16) es una identidad, en el sentido que debe cumplirse para cualquier valor de las variables *independientes*  $dS$  y  $dV$ . De este modo se puede elegir, por ejemplo,  $dV = 0$ . Con esto, la ecuación 7.16 queda  $TdS - q_{rev} = 0$  o bien

$$dS_{rev} = \frac{q_{rev}}{T} \quad (7.17)$$

- Puesto que  $dS$  y  $dV$  son variables independientes, la ec. (7.17) es correcta independientemente del valor que asuma  $dV$ <sup>7</sup>.
- $dS$  representa la entropía *transferida* reversiblemente por el medio al sistema.

<sup>7</sup>Alternativamente se puede usar el hecho que, si una combinación lineal de dos magnitudes independientes, en este caso  $dS$  y  $dV$ , es idénticamente nula, los coeficientes deben serlo.

- Puesto que no se crea entropía, la transferida por el sistema al medio es igual y de signo contrario:  $dS_{medio} = -dS$ .
- $T$  es la temperatura del sistema, que debe ser igual a la del medio porque ambos están en equilibrio.
- $q_{rev}$  es calor reversible.
- La ec. (7.17) se aplica a estados próximos.

### 7.5.2. Interacción térmica reversible, estados arbitrarios

Ahora se considera en caso en que los estados inicial y final no son necesariamente próximos, situación representada en la figura 7.5.2. El proceso completo es una sucesión de procesos reversibles. No obstante, para ir del estado 1 al estado 2 existe una infinidad de procesos reversibles diferentes, cada uno de ellos asociado a un calor (y un trabajo) que dependen del proceso:

$$Q_a = \int_a q \quad Q_b = \int_b q \quad Q_a \neq Q_b \text{ en general}$$

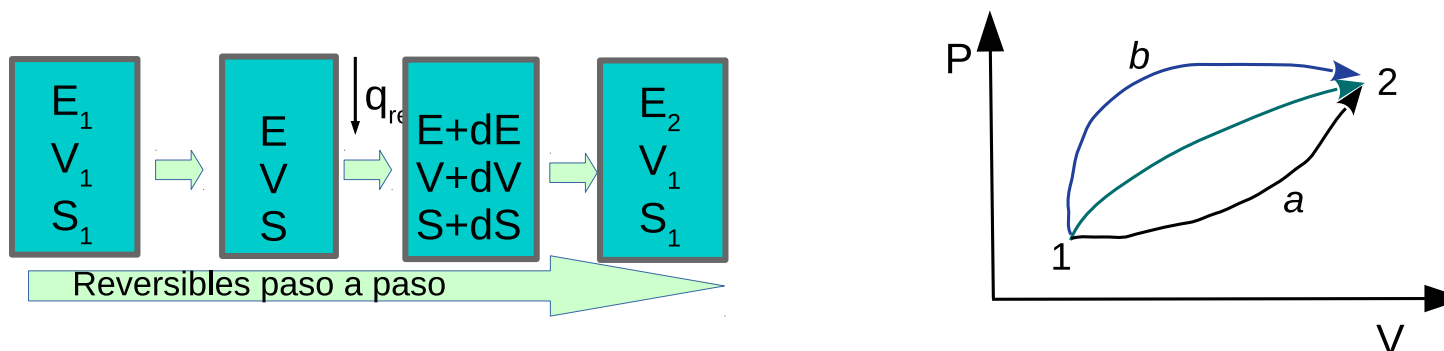


Figura 7.9: Sistema que interactúa reversiblemente con el medio; izquierda: diferentes procesos están asociados a la misma variación de entropía.

La entropía debe calcularse a través de alguno de esos procesos, lo que conduce a la siguiente situación:

- El calor depende del proceso, y en general será  $Q_a \neq Q_b$ .
- La entropía es una función de estado y no depende del proceso, por lo que la integral debe arrojar el mismo resultado independientemente del camino:

$$S_2 - S_1 = \int_a \frac{q_{rev}}{T} = \int_b \frac{q_{rev}}{T} = \dots \quad (7.18)$$

Esto último resulta en la práctica altamente conveniente: puesto que  $S_2 - S_1$  no depende del proceso, se dispone de la libertad de elegir el proceso más simple imaginable para el cálculo.

### 7.5.3. Teorema de Clausius

Considerar la curva cerrada definida por  $c = a \cup (-b)$ , donde el signo menos significa que la curva  $b$  se recorre en el sentido inverso al de la figura. Entonces:

$$\oint_c = \int_a \frac{q_{rev}}{T} - \int_b \frac{q_{rev}}{T} \quad (7.19)$$

$$= (S_2 - S_1) - (S_2 - S_1) \quad (7.20)$$

$$= 0 \quad (7.21)$$

resultado conocido como *teorema de Clausius*. Fue Clausius quien llegó a la relación 7.17 y derivó la consecuencia anterior, de donde siguieron los posteriores desarrollos de Boltzmann y Shannon. En estos apuntes se ha seguido el camino inverso.

## 7.6. Ejemplos de transferencia de entropía

La figura 7.10 esquematiza un proceso en que una tetera con agua, inicialmente a temperatura  $T_o$ , se calienta poniéndola en contacto con una fuente térmica a una temperatura mayor  $T_F$ . Se trata de un proceso irreversible y, por lo tanto, la aplicación de la ec.(7.17) es cuestionable.

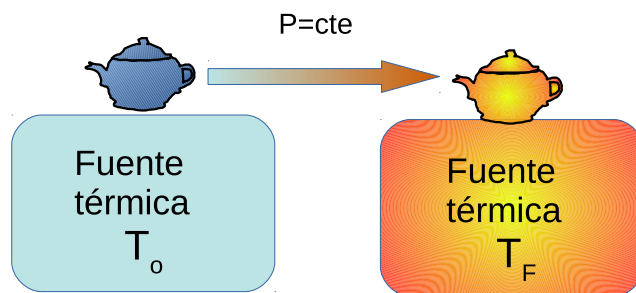


Figura 7.10: *Calentamiento isobárico irreversible de una tetera con agua.*

No obstante lo anterior, sí es posible proceder como se indica:

- La entropía es una función de estado, por lo que su variación depende únicamente de los estados inicial y final.
- En el caso del sistema, se elige un proceso reversible que lo lleve desde su estado inicial a su estado final.
- En el caso del medio, se elige un proceso reversible que lo lleve desde su propio estado inicial a su propio estado final.
- En general, los dos procesos anteriores no son los mismos.

El problema consiste en evaluar los incrementos de entropía del sistema (el agua), del medio (las fuentes térmicas) y del universo local. Por simplicidad se desprecia la capacidad térmica del recipiente que contiene el agua.

### 7.6.1. Entropía de calentamiento del agua de $T_o$ a $T_F$ , una etapa

Un proceso que permite calcular fácilmente la entropía recibida por una masa  $m$  de agua es un *calentamiento reversible isobárico*. En este caso se puede aplicar la ec.(7.17).

$$\begin{aligned} dS &= \frac{q_P}{T} = C_P \frac{dT}{T} = mc_P \frac{dT}{T} \\ S_2 - S_1 &= \Delta S_a = mc_P \int_{T_o}^{T_F} c_P(T) \frac{dT}{T} \\ &= mc_P \int_{T_o}^{T_F} \frac{dT}{T} \\ &= mc_P \ln \frac{T_F}{T_o} \end{aligned}$$

donde se usó la débil dependencia de  $c_P(T)$  con respecto a la temperatura para considerarla constante.

Por otra parte el calor (suministrado por el medio al agua) es:

$$Q_a = \int_{T_o}^{T_F} C_P(T) dT = \int_{T_o}^{T_F} mc_P(T) dT = mc_P \int_{T_o}^{T_F} dT = mc_P \Delta T_a \quad (7.22)$$

donde se agregó el subíndice  $a$  para recordar luego que  $\Delta T_a$  se refiere a la variación de temperatura del agua.

### 7.6.2. Incremento de entropía del medio

El medio es el conjunto de las dos fuentes térmicas de la figura. La fuente a temperatura  $T_o$  no juega ningún papel, simplemente se dibujó para establecer la temperatura  $T_o$  inicial del agua. Solo hay que considerar la fuente  $F$  a temperatura  $T_F$ . Es necesario establecer sus estados inicial y final y un proceso apropiado, puesto que  $\Delta S_F$  tampoco depende del proceso sino de los estados inicial y final de la fuente.

- Estado inicial: fuente a temperatura  $T_2$  y presión ambiente.
- Estado final: fuente a temperatura  $T_2$  y presión ambiente, pero con menor energía porque la cedió al agua. El calor ingresado a la fuente 2 es entonces  $Q_F = -Q_a$ .
- Proceso isobárico en que la fuente recibe un calor  $Q_F = -Q_a$  (que al ser menor que cero indica que el flujo de energía fue de la fuente al agua).

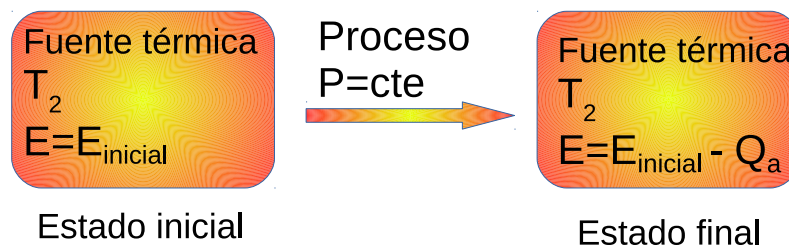


Figura 7.11: Estado inicial y final de la fuente térmica  $F$



---

Luego, para un proceso isobárico:

$$dS_F = \frac{q_F}{T_F} \quad (7.23)$$

$$\Delta S_F = \int \frac{q_F}{T_F} \quad (7.24)$$

$$= \frac{1}{T_F} \int q_F \quad (7.25)$$

$$= \frac{Q_F}{T_F} \quad (7.26)$$

donde se usó el hecho que la temperatura de la fuente térmica se mantiene constante durante el proceso. Se desprende que siempre el incremento de de entropía de una fuente térmica será

$$Q_F/T_F \quad (7.27)$$

Puesto que  $Q_F = -Q_a$ ,  $Q_F = -mc_P\Delta T_a$  y:

$$\Delta S_F = \frac{-mc_P\Delta T_a}{T_F}$$

### 7.6.3. Entropía del universo local

$$\begin{aligned} \Delta S_U &= \Delta S_a + \Delta S_F \\ &= mc_P \ln \frac{T_F}{T_o} + \frac{-mc_P\Delta T_a}{T_F} \\ &= mc_P \left( \ln \frac{T_F}{T_o} - \frac{\Delta T_a}{T_F} \right) \end{aligned}$$

Es posible verificar que el resultado anterior es positivo. La condición  $\Delta S_U > 0$  indica que el proceso fue irreversible, lo que se aprecia más fácilmente con una aplicación numérica.

#### Ejemplo numérico una etapa

Si  $m = 1$  kg,  $T_o = 0$  °C y  $T_2 = 100$  °C, considerando además que para el agua  $c_P = 4190$   $Jkg^{-1}K^{-1}$  se tiene, para el sistema:

$$\begin{aligned} \Delta S_a &= 1 \times 4190 \times \ln \frac{273,15 + 100}{273,15 + 0} \text{ JK}^{-1} \\ &= 4190 \times \ln \frac{373,15}{273,15} \text{ JK}^{-1} \\ &= 1307,11 \text{ JK}^{-1} \end{aligned}$$

---

Para el calor  $Q_a$ :

$$\begin{aligned} Q_a &= 4,19 \text{ kJK}^{-1} \times 100 \text{ K} \\ &= 419 \text{ kJ} \end{aligned}$$

mientras que para el medio:

$$\begin{aligned} \Delta S_F &= \frac{-419 \text{ kJ}}{373,15 \text{ K}} \\ &= -1122,87 \text{ JK}^{-1} \end{aligned}$$

y el para el universo local:

$$\begin{aligned} \Delta S_U &= \Delta S_a + \Delta S_F \\ &= (1307,11 - 1122,87) \text{ JK}^{-1} \\ &= 184,24 \text{ JK}^{-1} \end{aligned}$$

El resultado es mayor que cero, indicando así que el proceso fue irreversible. Notar que ha sido posible calcular el incremento de energía en un proceso irreversible usando la ec. (7.17), válida para procesos reversibles, recurriendo al expediente de usar dos procesos reversibles diferentes: uno para el sistema y otro para el medio.

#### 7.6.4. Calentamiento del agua en dos etapas

Considerar ahora una situación en que el agua se pone en contacto primero con una fuente a temperatura  $T_1$ , hasta alcanzar el equilibrio, y luego con la fuente a  $T_2$  hasta alcanzarlo nuevamente. Si se impone que el agua se mantenga siempre líquida, debe ser  $T_o < T_1 < T_2$ . La situación se describe en la figura

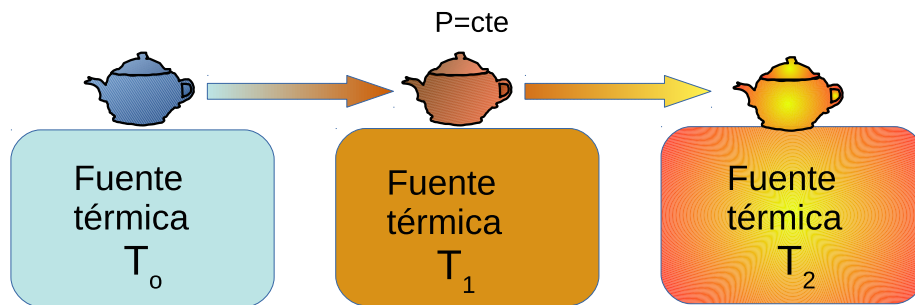


Figura 7.12: Calentamiento isobárico irreversible en dos etapas.

#### Incremento de entropía del agua en dos etapas

El valor que asume  $\Delta S_a$  si el agua se calienta primero hasta la temperatura  $T_1$  y después hasta  $T_F$  ¡sigue siendo  $\Delta S_a = mc_P \ln(T_F/T_1) = 1307,11 \text{ JK}^{-1}$  de todos modos! (donde ahora  $T_F = T_2$ ), porque al ser función de estado  $\Delta S_a$  depende solo de los estados inicial y final y no del proceso. Esto es así incluso si  $T_1$  no satisface la condición  $T_o < T_1 < T_2$ .

---

## Incremento de entropía del medio en dos etapas

En cuanto a las fuentes, a ambas se les aplica la ec. (7.27)  $\Delta S_F = Q_F/T_F$ . Como además  $Q_F = -Q_a$ ,  $Q_F = -mc_P\Delta T_a$ , se puede poner, usando “1” para la fuente 1 y “2” para la fuente 2:

$$\begin{aligned}Q_a T_0 \rightarrow T_1 &= mc_P(T_1 - T_o) \\Q_a T_1 \rightarrow T_2 &= mc_P(T_2 - T_1) \\ \Delta S_1 &= -\frac{mc_P(T_1 - T_o)}{T_1} \\ \Delta S_2 &= -\frac{mc_P(T_2 - T_1)}{T_2} \\ \Delta S_{medio} &= \Delta S_1 + \Delta S_2 \\ &= -mc_P \left( \frac{T_1 - T_o}{T_1} + \frac{T_2 - T_1}{T_2} \right) \\ &= -mc_P \left( 2 - \frac{T_o}{T_1} - \frac{T_1}{T_2} \right) \\ \Delta S_U &= \Delta S_a + \Delta S_{medio} \\ &= mc_P \ln \frac{T_F}{T_o} - mc_P \left( 2 - \frac{T_o}{T_1} - \frac{T_1}{T_2} \right)\end{aligned}$$

## Ejemplo numerico dos etapas

Para simplificar  $T_1$  se considera igual al promedio de  $T_o$  y  $T_2$ , es decir 50 °C. Reemplazando:

$$\begin{aligned}Q_a T_0 \rightarrow T_1 &= 209500 \text{ J} \\Q_a T_1 \rightarrow T_2 &= 209500 \text{ J} \\ \Delta S_1 &= -\frac{209500}{273,15 + 50} \text{ K} \\ &= -648,31 \text{ JK}^{-1} \\ \Delta S_2 &= -\frac{209500}{273,15 + 100} \\ &= -561,44 \text{ JK}^{-1} \\ \Delta S_{medio} &= -1209,74 \text{ JK}^{-1} \\ \Delta S_U &= 1307,11 - 1205,74 \text{ JK}^{-1} \\ &= 97,37 \text{ JK}^{-1}\end{aligned}$$

Nuevamente la entropía del universo local crece, por lo que el proceso es irreversible. Sin embargo, el calentamiento en dos etapas es menos violento que en una sola, lo que se ve reflejado en que el aumento de la entropía del universo ahora ( $97,37 \text{ JK}^{-1}$ ) es menor que el calculado en la sección 7.6.1 para al calentamiento en una sola etapa ( $184,24 \text{ JK}^{-1}$ ). Se desprende que, al calentar en más etapas, el proceso será menos irreversible al ir

decreciendo el incremento en la entropía del universo, al precio sin embargo de hacer el proceso cada vez más lento. Así, al calentarse en tres etapas será  $\Delta S_{U,N=3} = 66,11 \text{ JK}^{-1}$  y en cuatro  $\Delta S_{U,N=4} = 50,03 \text{ JK}^{-1}$ .

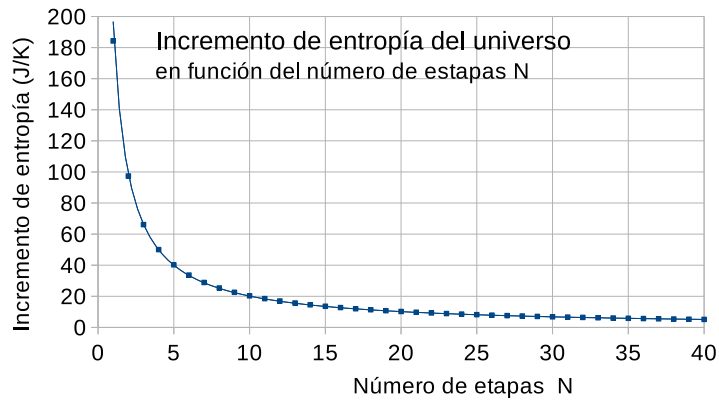


Figura 7.13: Incremento de la entropía del universo local  $S_U$  en función del número de etapas de calentamiento

La figura 7.13 muestra cómo disminuye el incremento de la entropía del universo local en función del número de etapas de calentamiento (con iguales intervalos de temperatura). La línea continua es un ajuste de la forma  $\Delta S_U(N) = \frac{197,6}{N} \text{ JK}^{-1}$ . El coeficiente 197,6 depende de la masa de agua, pero el término  $(1/N)$  no lo hace. Esto indica que cada vez es más lento converger al límite de reversibilidad  $N \rightarrow \infty$ .

# Capítulo 8

## Modelos simples

Este capítulo introduce modelos simples de la materia: gas ideal clásico, sólido con defectos y sólido con vibraciones. En cierto modo se trata siempre de un gas ideal, el primero de partículas, el segundo de defectos y el tercero un gas ideal de vibraciones. Los modelos están en un tanto sobresimplificados, pues no permiten distinguir un gas de otro o un sólido de otro sólido, debido a las simplificaciones excesivas realizadas al derivarlos. A pesar de las aproximaciones, los modelos permiten describir algunas características reales de la materia.

### 8.1. Sólido con defectos

Un sólido cristalino se considera como un arreglo regular de átomos ordenados en el espacio, en la forma que lo indica figura 8.1a). Debido a factores como la agitación térmica, es posible que algunos de estos átomos abandonen su posición dejando una vacante, lo que constituye un defecto denominado defecto de Schottky. Puesto que los átomos no desaparecen, los que están ausentes dejando vacantes se alojan en la superficie del sólido (también es posible que se alojen en posiciones intersticiales, lo que se denomina defecto de Frenkel). La existencia de vacantes puede alterar de manera significativa algunas propiedades del material, particularmente las ópticas y eléctricas, ya que la resistividad de algunos materiales puede cambiar en varios órdenes de magnitud con un densidad muy baja de vacantes.

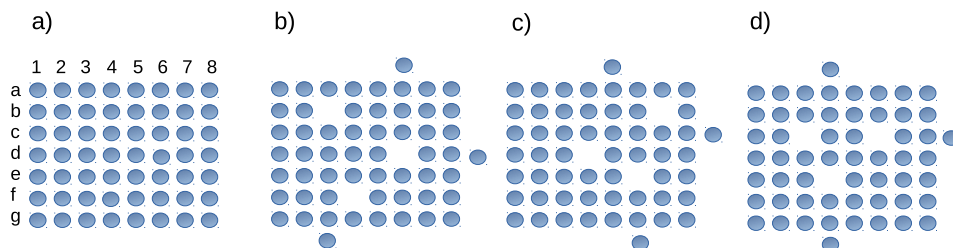


Figura 8.1: Configuraciones diferentes, todas con tres vacantes

---

### 8.1.1. Configuraciones accesibles al sólido con defectos

La especificación de las configuraciones del sólido con vacantes debe establecer cuántos átomos están vacantes y cuales son, de modo que, si estuvieran numerados, pudiéramos especificar cuáles son los átomos faltantes. La figura 8.1 muestra tres configuraciones *diferentes*, todos ellos con tres vacantes, y es fácil imaginar que existen muchas otras, con diferentes números de vacantes. Cada configuración se especifica indicando las posiciones de los átomos vacantes, lo que permite enumerarlos como en la tabla 8.1. Esta es una aproximación, puesto que también debiera indicarse los lugares ocupados por los átomos en la superficie, lo que por simplicidad se ignorará en este ejemplo, como se ignoró el hecho que el sólido es tridimensional y se necesita tres números para especificar cada posición vacante.

Tabla 8.1: Configuraciones de un sólido con vacantes

# del microestado	coordenadas de la vacante	# de vacantes
1	(b3,d6,f4)	3
2	(b7,d4,6e)	3
3	(c3,c6,e4)	3
4	...	...

Por otra parte interesa especificar los estados macroscópicos, es decir, identificar las magnitudes macroscópicas que dependen del número de vacantes. Si cada átomo ocupa en promedio un volumen efectivo  $v_o$ , un sólido con  $m$  vacantes tendrá un volumen  $V(m) = V_o + mv_o$ , donde  $V_o$  es el volumen del sólido ideal sin vacantes. Si aceptamos que lo que se puede medir es el volumen, todos los configuraciones con igual número de vacantes son macroscópicamente equivalentes y corresponden al mismo macroestado.

Si se considera que se dispone de  $N + m$  elementos (átomos +vacantes) y por un momento se supone que son diferentes (distinguibles), el primer elemento se puede elegir de  $(N + m)$  formas, el segundo de  $N + m - 1$ , el tercero de  $N + m - 2$ , etc., por lo que el número de modos de mezclarlos es  $(N + m)!$  Ahora se impone que los  $N$  átomos son iguales entre sí e intercambiables, pudiéndose intercambiar de  $N!$  modos equivalentes. Lo mismo ocurre con los  $m$  vacantes, que se pueden permutar de  $m!$  formas. De este modo, el número de configuraciones accesibles al macroestado definido por el número de vacantes  $m$ ,  $\Omega(m)$ , es:

$$\Omega = \frac{(N + m)!}{N!m!} = \binom{N + m}{m}$$

### 8.1.2. Entropía del sólido con defectos

La entropía es  $S = k_B \ln(\Omega) = k_B[\ln(N + m)! - \ln(N!) - \ln(m!)]$ . Es difícil concluir algo desde esta expresión, por lo que es necesario recordar que  $N$  y  $m$  son números muy grandes, lo que permite aplicar la aproximación de Stirling, que es la forma asintótica del factorial cuando el argumento es un número muy grande:

$$\ln(N!) = N \ln(N) - N + \dots \text{si } N \gg 1 \quad (8.1)$$

Entonces la entropía del sólido con defectos queda:

$$\begin{aligned} S &= k_B \ln(\Omega) \\ &= k_B [\ln(N+m)! - \ln(N!) - \ln(m!)] \\ &= k_B [(N+m) \ln(N+m) - \cancel{(N+m)} - N \ln(N) + \cancel{N} - m \ln m + \cancel{m}] \\ &= k_B [(N+m) \ln(N+m) - N \ln N - m \ln m] \end{aligned}$$

El número de vacantes de debe ser mucho menor que el de átomos, porque de lo contrario el sólido se desintegraría, es decir  $m \ll N$ . Eso permite simplificar algo más la expresión anterior desarrollando el logaritmo en serie de Taylor, recordando que si  $x \ll 1$ ,  $\ln(1+x) = x + \dots$ , luego

$$\ln(N+m) = \ln[N(1+m/N)] = \ln N + \ln(1+m/N) = \ln N + m/N + \dots \quad (8.2)$$

Reemplazando en la ec. para la entropía

$$\begin{aligned} S &= k_B [(N+m)(\ln N + m/N) - N \ln N - m \ln m] \\ &= k_B [\cancel{N \ln N} + m \ln N + m + m^2/N - \cancel{N \ln N} - m \ln m] \\ &= k_B [m \ln N + m + m^2/N - m \ln m] \end{aligned}$$

Despreciando el término  $m^2/N$  queda finalmente que la entropía del sólido de  $N$  átomos con  $m$  defectos es:

$$S = mk_B [\ln(N/m) + 1] \approx mk_B \ln(N/m) \quad (8.3)$$

Nótese que no es evidente que 1 pueda despreciarse frente a  $\ln(N/m)$ , porque el logaritmo de un número grande no es necesariamente un número grande. Si el sólido contiene, por ejemplo, un ppm (una parte por millón) de vacantes, se tiene que  $\ln 10^6 = 14$ , que no es mucho mayor que la unidad.

### 8.1.3. Energía del sólido con defectos

La generación de una vacante no es gratis, sino que requiere invertir una cierta energía  $\epsilon_v$ , que se interpreta como la energía necesaria para tomar un átomo desde el interior del sólido y colocarlo en la superficie. A partir de ahora es preciso realizar algunas aproximaciones: se supondrá que esta energía no depende de dónde se haya generado la vacante ni de la existencia de otras vacantes (es un modelo de vacantes independientes). En este caso, si existen  $m$  defectos la energía del sistema será  $E = m\epsilon_v$ , lo que permite reemplazar  $m$  en la ecuación 8.3 (antes de despreciar la unidad):

$$S = (E/\epsilon_v)k_B [\ln(N\epsilon_v/E) + 1] = (k_B E/\epsilon_v) \ln(N\epsilon_v) - (k_B E/\epsilon_v) \ln E + k_B E/\epsilon_v \quad (8.4)$$

### 8.1.4. Densidad de vacantes en función de la temperatura

Aplicando la definición de temperatura a la expresión 8.4

$$\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_V = \frac{k_B}{\varepsilon_v} \ln(N\varepsilon_v) - \frac{k_B}{\varepsilon_v} - \frac{k_B}{\varepsilon_v} \ln E + \frac{k_B}{\varepsilon_v}$$

o

$$\frac{\varepsilon_v}{k_B T} = \ln \frac{N\varepsilon_v}{E}$$

de donde se deduce que:

$$E = N\varepsilon_v \exp\left(-\frac{\varepsilon_v}{k_B T}\right)$$

si ahora se recuerda que  $E = m\varepsilon_v$  queda:

$$m/N = \exp(-\varepsilon_v/k_B T) \tag{8.5}$$

Esta última expresión representa la fracción de vacantes en el material y muestra además que debe cumplirse que  $k_B T$  sea sensiblemente menor que  $\varepsilon_v$ : si ambos términos fueran parecidos la densidad de vacantes sería una fracción significativa de la unidad y el modelo no sería aplicable, ya que se supuso en la partida que  $m \ll N$ .

### 8.1.5. Ejemplo numérico

La energía de formación de vacantes en el cobre  $\varepsilon_v$  informada en la literatura está en el intervalo 1,19 – 1,28 eV con un promedio de 1,25 eV <sup>1 2</sup>. La figura 8.2 muestra que a temperatura ambiente la densidad de vacantes es despreciable (aunque sí existen varios otros tipos de defectos en cantidades apreciables), para aumentar alcanzando valores significativos a temperaturas cercanas al punto de fusión del material,  $T_f(Cu) = 1085$  °C.

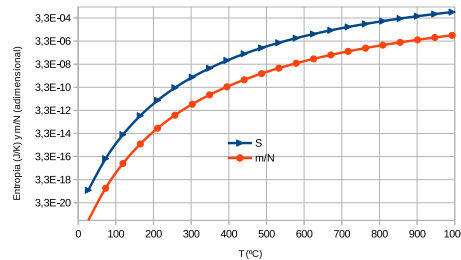


Figura 8.2: Entropía y fracción de vacantes en un mol de cobre en función de la temperatura

Es conveniente mencionar que tanto la figura anterior como la derivación de la ec. 8.5 suponen que la energía necesaria para formar una vacante no depende la temperatura, lo que es solamente una aproximación. El incremento del número de vacantes puede asociarse con la dilatación térmica del material, pero es solamente una de las contribuciones, la otra proviene del cambio de las distancias interatómicas al variar la temperatura.

<sup>1</sup>T. Korhonen, M. J. Pushka, y R.M. Nieminen, *Phys. Rev.* **51** 9526-9532 (1995)

<sup>2</sup>1 eV=1,602 × 10<sup>-19</sup> J



---

## 8.2. Gas ideal clásico

Esta sección presenta un modelo “de juguete” para el gas ideal, considerado como un sistema de  $N$  partículas encerradas en un volumen  $V$  imponiendo las siguientes hipótesis:

1. Las interacciones entre las partículas son lo suficientemente débiles como para despreciarlas. Esto requiere que la distancia entre ellas sea relativamente grande, lo que ocurre si la densidad  $n = N/V$  del gas es baja.
2. El volumen de las moléculas es despreciable, por lo que se considerarán como puntuales. Esta condición requiere que el volumen ocupado por la totalidad de las moléculas, si se las condensara (por ejemplo a la fase líquida) es despreciable frente al volumen  $V$  del recipiente. Considerar las moléculas como puntuales significa que la energía de las moléculas es puramente traslacional y no rotacional, aspecto que se puede corregir.
3. Las partículas son iguales e indistinguibles, lo que significa que si se intercambian dos cualesquiera (o más) de ellas no se modifica el estado macroscópico del sistema físico.

### 8.2.1. Configuraciones del gas

En cada instante la especificación completa del estado de una molécula puntual, la molécula  $i$ -ésima, requiere determinar su posición  $\vec{x}_i$  y su momento lineal  $\vec{p}_i$ , son seis valores por molécula y  $6N$  valores para el gas completo, número estratosférico si  $N$  asume valores macroscópicos.

Pareciera que la coordenada y el momento lineal son variables continuas y no se les puede asignar cardinalidad. Eso no es efectivo, por cuanto existe una relación entre coordenadas y momento lineal, proveniente de la mecánica cuántica, la que se expresa por medio del principio de incertidumbre de Heisenberg, que establece que:

$$\Delta x \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2} \quad (8.6)$$

donde  $\Delta x$  se puede interpretar como la precisión con que se puede especificar la coordenada  $x$  y  $\Delta p_x$  la precisión con que se puede especificar el momento lineal a lo largo del eje  $x$ ;  $\hbar = h/2\pi \approx 10^{-34} Js$  es la constante de Plank reducida.

La figura 8.3 muestra una trayectoria clásica en el espacio de fases, el que se ha teselado con rectángulos de lado  $\Delta x$  y  $\Delta p_x$ . Si se cumple la condición descrita en la ec. 8.6, todos los puntos de la trayectoria en el interior del rectángulo coloreado son físicamente indistinguibles y deben considerarse como la misma configuración y, por lo tanto, contarse como una sola. Esto permite rotular las celdas en el plano y contarlas: los configuraciones accesibles son aquellas celdas por cuyo interior pasa la trayectoria (en el espacio de fases) de la partícula. El pequeño valor de  $\hbar$  explica por qué las trayectorias reales nos parecen continuas y con coordenadas y momentos bien definidos.

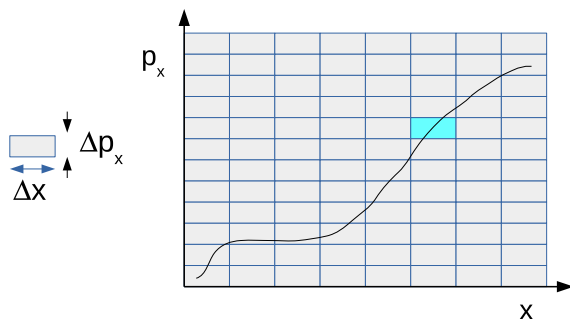


Figura 8.3: Trayectoria clásica en el espacio de fases

Se concluye que la especificación de cada configuración del gas requiere enumerar  $3N$  coordenadas y  $3N$  momentos lineales. El problema es ahora cómo contarlos.

### 8.2.2. Separación del número de configuraciones accesibles $\Omega$

Para determinar el número de configuraciones accesibles es necesario precisar el estado macroscópico, el que en este ejemplo está determinado por el número de partículas  $N$ , el volumen  $V$  y la energía  $E$ . Las configuraciones se especifican a través de  $3N$  coordenadas y  $3N$  momentos. Luego, el número de configuraciones accesibles  $\Omega$  a un macroestado definido por  $E, N, V$  se determina contestando la siguiente pregunta: ¿De cuántos modos pueden asignarse las coordenadas y los momentos a  $N$  partículas de modo que la energía cinética total sea  $E$  y estén en un volumen  $V$ ?

El hecho de que las partículas no interactúen significa que sus posiciones no alteran la energía, de modo que esta queda determinada solamente por los momentos. En otras palabras, las asignaciones de los momentos y de las coordenadas se pueden hacer *independientemente*:

$$\Omega = \Omega_E \Omega_V \quad (8.7)$$

donde  $\Omega_E$  representa los modos de asignar los momentos de modo que la energía total sea  $E$  y  $\Omega_V$  el número de modos de asignar las posiciones de modo que las partículas estén en el interior del volumen  $V$ .

### 8.2.3. Energía del gas

La energía de cada molécula es puramente cinética traslacional, por lo que la energía total del gas es

$$E = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m} \vec{p}_i^2 \quad (8.8)$$

suma que contiene  $3N$  términos. Siempre es posible realizar un cambio de variables como sigue:

$$\begin{aligned}\omega_1 &= \frac{p_{1,x}}{(2m)^{1/2}}; \omega_2 = \frac{p_{1,y}}{(2m)^{1/2}}; \omega_3 = \frac{p_{1,z}}{(2m)^{1/2}} \\ \omega_4 &= \frac{p_{2,x}}{(2m)^{1/2}}; \omega_5 = \frac{p_{2,y}}{(2m)^{1/2}}; \omega_6 = \frac{p_{2,z}}{(2m)^{1/2}} \dots\end{aligned}$$

Esto define  $3N$  variables, de modo que la energía se expresa en términos de las  $3N$  variables  $\omega_i$  como:

$$E = \sum_{i=1}^{3N} \omega_i^2 \quad (8.9)$$

Es fácil reconocer que en el espacio de los  $\omega_i$  esta es la ecuación de una hipersfera en  $3N$  dimensiones de radio  $r = E^{1/2}$ . La (hiper)superficie de esta (hiper)esfera es  $2\pi^{3N/2}r^{3N-1}/\Gamma(3N/2)$  ( $\Gamma$  es la función gamma). Lo importante para los efectos del modelo es que la superficie de la hipersfera es proporcional a  $r^{3N-1}$ . Como interesa el caso macroscópico, en que  $N$  es muy grande (muchos millones de moléculas) la unidad se puede despreciar frente a  $N$  y el valor de la hipersuperficie es de la forma  $cte \times r^{3N} = cte \times E^{3N/2}$ , donde  $cte$  es un número que no depende de la energía.

La magnitud  $\Omega_E$  es el número de modos de asignar los momentos (o los  $3N$   $\omega_i$ ) respetando que se cumpla la ecuación 8.9, por lo que el vector  $(\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_{3N})$  debe moverse sobre la hipersuperficie de la hipersfera definida por la ec. 8.9. Entonces  $\Omega_E$  debe ser proporcional a dicha hipersuperficie:

$$\Omega_E = KE^{3N/2} \quad (8.10)$$

donde  $K$  es una constante desconocida.

### 8.2.4. Asignación de las coordenadas

Supóngase que arbitrariamente se divide el volumen  $V$  en casilleros iguales, cada uno de volumen  $v_o \ll V$ , pero al mismo tiempo lo bastante grandes como para poder contener un número enorme de partículas, lo que en el modelo no es problema si estas son puntuales (pero restringe la aplicación del modelo en la práctica). Luego, el número de casilleros es  $V/v_o \gg 1$ . Aceptamos arbitrariamente que todas las posiciones al interior de  $v_o$  son físicamente equivalentes. Entonces:

1. La primera molécula se puede colocar en  $V/v_o$  casilleros
2. La segunda molécula también se puede colocar en  $V/v_o$  casilleros. Pareciera que deberían ser  $V/v_o - 1$  casilleros, pero no es así porque las moléculas son puntuales: a una molécula “no le molesta” que haya otra en el casillero, ni siquiera “se entera” de ello.

---

3. ...

4. La  $N$ -ésima molécula se puede colocar en  $V/v_o$  casilleros.

Luego el número de modos de distribuir las en los  $V/v_o$  casilleros es  $(V/v_o) \times (V/v_o) \times \dots (V/v_o)$  ( $N$  términos) o  $(V/v_o)^N$

Queda aun un detalle por arreglar, puesto que no todos los  $(V/v_o)^N$  representan configuraciones posicionales independientes. En efecto, una de las hipótesis del modelo es que las partículas son idénticas y que el intercambio entre ellas no cambia el microestado. Esto se debe a que no se puede “marcar” las moléculas y estas son efectivamente idénticas. Puesto que  $N$  objetos se pueden permutar de  $N!$  modos equivalentes, el número de configuraciones accesibles a la posición es

$$\Omega_V = \frac{(V/v_o)^N}{N!} \quad (8.11)$$

Con lo anterior, el número de configuraciones accesibles a este modelo de gas es:

$$\Omega = \Omega_E \Omega_V = K E^{3N/2} \frac{(V/v_o)^N}{N!} \quad (8.12)$$

que, redefiniendo las constantes poniendo  $C = K/(v_o)^N$  queda como

$$\Omega = \Omega_E \Omega_V = C E^{3N/2} \frac{V^N}{N!} \quad (8.13)$$

### 8.2.5. Entropía del Gas Ideal

Ahora se puede calcular la entropía usando la definición  $S = k_B \ln \Omega$ :

$$S_{gi} = \frac{3Nk_B}{2} \ln E + Nk_B \ln V - k_B \ln N! + C' \quad (8.14)$$

donde  $C' = k_B \ln C$  es una constante. Hay algo inapropiado en la ecuación anterior, debido a que el logaritmo debe tener argumentos adimensionales. Esa condición se puede satisfacer suponiendo que el gas de  $N$  partículas (donde  $N$  ahora está fijo) tiene un estado de referencia de volumen  $V_o$ , energía  $E_o$  y cuya entropía es  $S_o$ , entonces se puede poner:

$$S_o = \frac{3Nk_B}{2} \ln E_o + Nk_B \ln V_o - k_B \ln N! + C'$$

Restando ambas ecuaciones queda:

$$S_{gi} - S_o = \frac{3Nk_B}{2} \ln \frac{E}{E_o} + Nk_B \ln \frac{V}{V_o} \quad (8.15)$$

Esta expresión es satisfactoria en la mayoría de los casos, porque muchas veces interesa más determinar el cambio de entropía al pasar de un estado a otro que el valor absoluto de la misma.

## 8.2.6. Temperatura del gas ideal

Aplicando la definición de temperatura  $1/T = (\partial S / \partial E)_V$  en la ec. 8.14:

$$\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_V = \frac{3Nk_B}{2E} \quad (8.16)$$

de donde se deduce que la energía del gas ideal *monoatómico* es

$$E_{mono} = 3N \frac{k_B T}{2} \quad (8.17)$$

La condición de monoatómico proviene de suponer que las moléculas son puntos y por lo tanto no existe energía cinética de rotación. Se deja como ejercicio verificar que si el gas es diatómico la ec. 8.17 se modifica a  $E_{di} = 5Nk_B T/2$ . Lo anterior tiene una consecuencia importante: la energía del gas ideal depende solamente de la temperatura y no del volumen, cosa que no ocurre con los gases reales

## 8.2.7. Capacidad térmica del gas ideal

La capacidad térmica se obtiene derivando la energía con respecto a la temperatura:

$$C_{V_{mono}} = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = (3/2)Nk_B \quad (8.18)$$

$$c_{V_{mono}} = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = (3/2)N_A k_B = (3/2)R = 12,5 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad (8.19)$$

$$(8.20)$$

donde la segunda expresión corresponde a la capacidad térmica molar.

En este modelo la capacidad térmica no depende de la temperatura, lo que experimentalmente describe bien solamente a los gases nobles. Es fácil verificar que la capacidad térmica molar a volumen constante para un gas diatómico será  $c_{V_{diatómico}} = (5/2)R = 20,8 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ . El modelo no se aplica bien a moléculas de geometrías más complejas.

## 8.2.8. Presión del gas ideal

Considerar ahora la expresión para la presión según la ec. 9.3  $P = -(\partial E / \partial V)_S$ , al aplicarla a la ec. 8.14:

$$0 = \frac{3Nk_B}{2E} \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_S + \frac{Nk_B}{V} = \frac{3Nk_B}{2E} (-P) + \frac{Nk_B}{V} \quad (8.21)$$

de donde se despeja  $P = 2E/3V$ .

## 8.2.9. Ecuación de estado del gas ideal

Si ahora se reemplaza el valor de la energía de la ec. 8.17 queda  $P = 2(3Nk_B T/2)/(3V)$ , que reordenada arroja:

$$PV = Nk_B T \quad (8.22)$$

---

que es la ecuación de estado del gas ideal. El lector puede verificar que el resultado es independiente de que se considere un gas mono o diatómico. Sorprendentemente, el modelo “de juguete” resultó ser mejor que lo esperado.

## 8.3. Sólido vibrante

En esta sección se provee un modelo simple para determinar la entropía, energía y capacidad térmica de un sólido vibrante.

### 8.3.1. El sólido como un sistema de partículas y resortes

Considerar en primer lugar la figura 8.4a), que representa una partícula sometida a fuerzas externas descritas por la energía potencial  $U(x)$ .

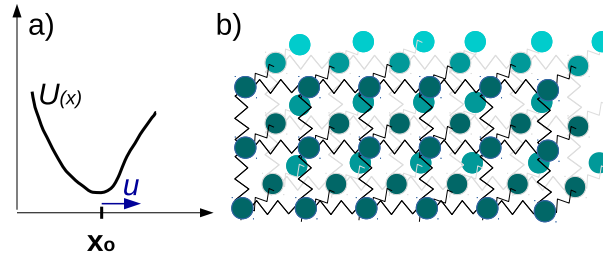


Figura 8.4: a) Energía mínima de una partícula en un potencial, b) el sólido en un modelo de partículas y resortes.

La posición de equilibrio  $x_o$  es aquella en la cual la función  $U$  tiene un mínimo, para lo cual se deben cumplir las dos condiciones siguientes:

1. Condición de extremo:  $dU/dx|_{x=x_o} = 0$
2. Condición de mínimo, la curvatura debe ser positiva en  $x = x_o$ , lo cual exige que  $K \equiv d^2U/dx^2|_{x=x_o} > 0$

Si  $u$  representa el desplazamiento de la partícula con respecto a la posición de equilibrio  $x_o$ , se puede desarrollar la energía potencial en torno a la posición de equilibrio como:

$$U(x_o + u) - U(x_o) = \frac{dU}{dx}|_{x=x_o} u + \frac{d^2U}{dx^2}|_{x=x_o} \frac{u^2}{2!} = \frac{K}{2} u^2 \quad (8.23)$$

Se concluye que, al menos en el caso de pequeñas oscilaciones, la partícula se encuentra ligada armónicamente a la posición de equilibrio y esta ligadura se puede representar por un resorte de constante  $K$ , aun cuando este resorte no exista realmente.

El sólido de la figura 8.4b) contiene  $N$  átomos, cada uno de ellos en una posición de equilibrio que está determinada por el mínimo de la energía potencial de interacción del átomo en cuestión con los  $N - 1$  átomos restantes. Como el problema es tridimensional, en el modelo cada átomo está ligado armónicamente por tres resortes y el sólido completo se puede modelar como en la figura, donde cada átomo está ligado a los otros por resortes.

### 8.3.2. Energía del sólido vibrante

A diferencia del gas ideal, la energía del sólido contiene tanto contribuciones de energía cinética como de energía potencial asociada a los “resortes”, que se analizan por separado.

---

### 8.3.3. Energía cinética del sólido vibrante

La energía cinética del sólido se escribe exactamente como en el caso del modelo del gas ideal modificando ligeramente la ec. 8.8 y siguientes:

$$E = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m_i} \vec{p}_i^2 \quad (8.24)$$

donde ahora se coloca el índice a las masas  $m_i$  porque estas pueden ser diferentes al contener el sólido diferentes tipos de átomos. Como en el caso del gas, se define las nuevas variables  $\omega_i$   $i = 1, 2, \dots, 3N$  por:

$$\begin{aligned} \omega_1 &= \frac{p_{1,x}}{(2m_1)^{1/2}}; \quad \omega_2 = \frac{p_{1,y}}{(2m_1)^{1/2}}; \quad \omega_3 = \frac{p_{1,z}}{(2m_1)^{1/2}} \\ \omega_4 &= \frac{p_{2,x}}{(2m_2)^{1/2}}; \quad \omega_5 = \frac{p_{2,y}}{(2m_2)^{1/2}}; \quad \omega_6 = \frac{p_{2,z}}{(2m_2)^{1/2}} \dots \\ &\dots \\ \omega_{3N-2} &= \frac{p_{N,x}}{(2m_N)^{1/2}}; \quad \omega_{3N-1} = \frac{p_{N,y}}{(2m_N)^{1/2}}; \quad \omega_{3N} = \frac{p_{N,z}}{(2m_N)^{1/2}} \dots \end{aligned}$$

de modo que la energía cinética se expresa en términos de las  $3N$  variables  $\omega_i$  como:

$$E_{\text{cinética}} = \sum_{i=1}^{3N} \omega_i^2 \quad (8.25)$$

### 8.3.4. Energía potencial del sólido vibrante

Puesto que *cada* átomo está ligado armónicamente (tres veces cada átomo) la energía elástica se puede escribir como:

$$U_{\text{sólido}} = \sum_{i=1}^{3N} K_i u_i^2 / 2$$

donde las “constantes elásticas”  $K_i$  son el equivalente a las segundas derivadas de la energía potencial y los  $u_i$  las desviaciones con respecto a las posiciones de equilibrio de los átomos<sup>3</sup>. Del mismo modo que se hizo en el ejemplo del gas ideal, conviene definir  $3N$  nuevas coordenadas como sigue:

$$\omega_{3N+1} = K_1^{1/2} u_1; \quad \omega_{3N+2} = K_2^{1/2} u_2; \quad \omega_{3N+3} = K_3^{1/2} u_3; \quad \dots \quad \omega_{6N} = K_{3N}^{1/2} u_{3N}$$

---

<sup>3</sup>Los  $u_i$  denominados *-coordenadas normales-* en general no coinciden con los ejes coordenados y sus direcciones, difíciles de determinar, dependen de ciertos detalles de la interacción y del ordenamiento de los átomos. Los  $K_i$  son en general diferentes entre ellos y complicados de determinar



---

De este modo la energía potencial del sólido se reescribe como:

$$U_{\text{sólido}} = \sum_{i=3N+1}^{6N} \omega_i^2/2 \quad (8.26)$$

### 8.3.5. Energía total del sólido vibrante

La energía total del sólido, cinética más potencial, se obtiene sumando las ecs. 8.25 y 8.26:

$$E = E_{\text{cinética}} + U_{\text{sólido}} = \sum_{i=1}^{6N} \omega_i^2/2$$

### 8.3.6. Entropía del sólido vibrante

La ecuación anterior tiene la misma forma que la ec.8.9 donde la suma ahora tiene  $6N$  términos el lugar de  $3N$ , lo que permite reproducir completamente el razonamiento, concluyendo que el número de estados accesible vibracionales es:

$$\Omega(E) = cte \times E^{6N/2} = cte \times E^{3N} \quad (8.27)$$

donde  $cte$  es una constante. La entropía  $S = k_B \ln \Omega$  será

$$S_{\text{sólido}} = S_o + 3Nk_B \ln E \quad (8.28)$$

donde  $S_o$  es una constante. Sorprendentemente esta entropía no depende de la naturaleza del sólido, por lo que el modelo predice que todos los sólidos se comportan del mismo modo, lo que no es efectivo porque la entropía y la capacidad térmica dependen de la temperatura.

### 8.3.7. Capacidad térmica del sólido vibrante

Aplicando la definición de temperatura absoluta:

$$\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_V = \frac{3Nk_B}{E}$$

de donde la energía del sólido vibrante depende solamente de la temperatura según:

$$E_{\text{sólido}} = 3Nk_B T$$

Puede parecer extraño que no dependa del volumen, eso es así porque el modelo ignoró posibles cambios de volumen debido a las vibraciones. El volumen de los sólidos reales

sí depende de la temperatura y la energía también. Finalmente, la capacidad térmica a volumen constante está dada por la ec.

$$C_{V\text{sólido}} = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = 3Nk_B \quad (8.29)$$

$$c_{V\text{sólido}} = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = 3N_A k_B = 3R = 25J/K \quad (8.30)$$

$$(8.31)$$

donde la segunda línea es la capacidad térmica molar.

### 8.3.8. Ley de Dulong y Petit

La ley de [Dulong y Petit](#) fue enunciada por estos investigadores para sistematizar ciertas relaciones en la capacidad térmica de los metales, y en su forma original establecía que la capacidad térmica por unidad de masa  $C_V/m$  y la masa molecular  $M$  satisficían la relación  $MC_V/m = \text{constante}$ . Actualmente se sabe que el cociente entre la masa de la muestra y la masa molecular es el número de moles, por lo que la relación anterior solamente dice que la capacidad térmica molar es constante y que esa constante es la que se acaba de calcular,  $3R = 25J/K$ .

El comportamiento real de los sólidos es algo diferente y ha sido estudiado desde principios del siglo veinte. El modelo derivado en esta sección, que entrega capacidad térmica independiente de la temperatura, es el modelo clásico. Einstein fue el primero en proveer un modelo cuántico simplificado, luego modificado por Debye [8.5](#). Este último da buena cuenta de la capacidad térmica en los límites de baja temperatura y en el de alta temperatura, en el que coincide además con el de Einstein (que falla a bajas temperaturas); ninguno ajusta correctamente los valores experimentales a temperaturas intermedias, los que generalmente caen entre ambos modelos.

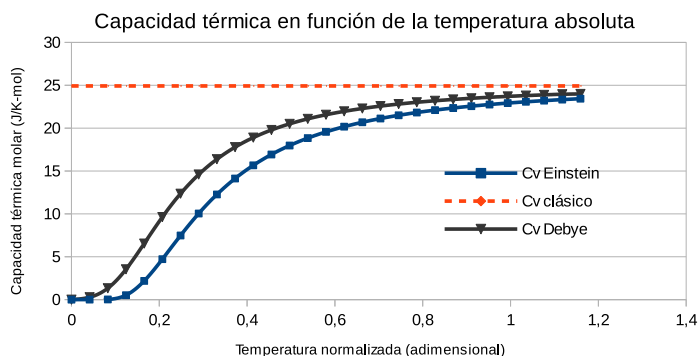


Figura 8.5: Capacidad térmica según modelos clásico (línea segmentada), de Einstein (cuadrados) y Debye (triángulos)

# Capítulo 9

## Formalismo

El formalismo termodinámico consiste en la construcción de un conjunto de relaciones entre magnitudes directamente medibles y otras que, como la energía interna y la entropía, no lo son. La estructura de las relaciones tiene poca relación con los detalles de la fenomenología del sistema bajo estudio, lo que permite aplicarlas a diferentes sistemas, desplegando así una notable universalidad. Esto requiere por una parte establecer cuáles son las magnitudes accesibles experimentalmente y por otro la definición de *funciones o potenciales termodinámicos* que permitirán conectar la energía y entropía con las primeras.

### 9.1. Ecuación fundamental y magnitudes intensivas

#### 9.1.1. Ecuación fundamental en la representación de energía

Se denomina *ecuación fundamental* de un sistema a la ecuación que relaciona todas sus magnitudes extensivas, es decir, a una función de la forma:

$$F(E, X_1, \dots, X_N) = 0$$

que permite en principio expresar, implícita o explícitamente una magnitud extensiva en términos de todas las demás. En particular, si se elige expresar la energía en términos de las demás, la expresión resultante se denomina *ecuación fundamental en la representación de energía* y es la que se usa habitualmente en termodinámica:

$$E = E(X_1, X_2, \dots, X_N) \tag{9.1}$$

Toda la información relativa a los estados de equilibrio del sistema se encuentra contenida en la ecuación fundamental. En la práctica no se dispone de ella y se la puede tratar de construir a partir de mediciones experimentales y el formalismo desarrollado en este capítulo.

---

### 9.1.2. Variables intensivas

Se denomina *variable intensiva conjugada de la variable extensiva*  $X_i$  -o, simplemente, variable intensiva- a la magnitud:

$$\xi_i = \left( \frac{\partial E(X_1, X_2, \dots, X_N)}{\partial X_i} \right)_{X_j, j \neq i} \quad (9.2)$$

Las  $N$  expresiones anteriores se denominan *ecuaciones de estado*. Es importante destacar que la ecuación anterior (9.2) solo puede aplicarse cuando la energía se expresa en términos de las variables extensivas únicamente, lo que solo es posible en los estados de equilibrio. Notar que algunas de las variables intensivas ya son conocidas:

$$\xi_V = -P = \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_S \quad (9.3)$$

y

$$\xi_S = T = \left( \frac{\partial E}{\partial S} \right)_V \quad (9.4)$$

Nótese que la variable intensiva conjugada del volumen es  $(-P)$ , no  $P$ .

### 9.1.3. Potencial químico

La expresión anterior (9.2) puede usarse para añadir otras magnitudes intensivas menos evidentes. Si se considera un sistema abierto, que puede intercambiar partículas de la especie química  $i$  con el medio, la energía depende de las masas  $M_i$  de los componentes químicos. Puede ser el ejemplo de un automóvil que contiene energía asociada al combustible, o de una nave a poner en órbita, que contiene tanto al combustible (hidrógeno líquido<sup>1</sup>) como al comburente (oxígeno líquido). En este caso  $E = E(S, V, M_1, M_2)$  y se denomina *potencial químico*  $\mu_M$  de una especie química a la variable intensiva conjugada de su masa, es decir:

$$\mu_{M_1} = \left( \frac{\partial E}{\partial M_1} \right)_{S, V, M_2} \quad \text{y} \quad \mu_{M_2} = \left( \frac{\partial E}{\partial M_2} \right)_{S, V, M_1} \quad (9.5)$$

Generalmente es posible prescindir del subíndice  $M$ , que se usó aquí para destacar que el potencial químico se definió en términos de la *masa*, ya que también se puede definir en términos del *número de partículas* como

$$\mu_{N_1} = \left( \frac{\partial E}{\partial N_1} \right)_{S, V, N_2} \quad (9.6)$$

Naturalmente  $\mu_M$  ( $J/kg$ ) y  $\mu_N$  ( $J$ ) son la misma magnitud expresada en unidades diferentes, a las que se puede agregar el mismo potencial definido en términos del número de moles  $\nu$  como

$$\mu_{\nu_1} = \left( \frac{\partial E}{\partial \nu_1} \right)_{S, V, \nu_2} \quad (J/mol) \quad (9.7)$$

---

<sup>1</sup>A veces se usa derivados de la hidracina  $N_2H_4$ , como  $NH_2-NH(CH_3)$

---

### 9.1.4. Diferencial de la energía

De la expresión (9.1) se puede calcular el diferencial de la energía como

$$dE = \sum_i \left( \frac{\partial E(X_1, X_2, \dots, X_N)}{\partial X_i} \right)_{X_j, i \neq j} dX_i \quad (9.8)$$

$$= \sum_i \xi_i dX_i \quad (9.9)$$

donde se ocupó la expresión (9.2) para obtener la ec (9.9) Esta última expresión tiene una interpretación interesante y útil: “la transferencia de energía del medio al sistema ( $dE$ ) involucra necesariamente la transferencia de otras magnitudes extensivas (los  $dX_i$ ), siendo las magnitudes intensivas ( $\xi_i$ ) las que indican cuán cargadas de energía se encuentran las magnitudes extensivas”. Más pictóricamente, no se puede transferir energía “pura”, siempre va acompañada de magnitudes extensivas.

## 9.2. Magnitudes medibles

### 9.2.1. Capacidad térmica a volumen constante $C_V$

Se considera la energía transferida térmicamente por el medio al sistema en un proceso isocórico, siendo los estados inicial y final próximos. De este modo se define

$$C_V = \frac{q_V}{\Delta T}$$

Puesto que a volumen constante no se realiza trabajo  $PdV$ , la primera ley indica que para este proceso  $q_V = \Delta E$  y

$$C_V = \left( \frac{\Delta E}{\Delta T} \right)_V$$

que al tomar el límite  $\Delta T \rightarrow 0$  conduce a

$$C_V = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \quad (9.10)$$

Considerar ahora la transferencia reversible de entropía asociada al proceso anterior, para el cual

$$\Delta S = \frac{q_V}{T}$$

lo que conduce a

$$C_V = \left( \frac{T \Delta S}{\Delta T} \right)_{V=cte}$$

que al tomar el límite  $\Delta T \rightarrow 0$  lleva finalmente a

$$C_V = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \quad (9.11)$$

---

Esta última expresión indica que el cociente  $C_V/T$  puede considerarse como una capacidad *entrópica*.

Si bien la capacidad térmica a volumen constante es en principio medible, los cuerpos en general cambian de volumen al cambiar su temperatura lo que hace su medición particularmente difícil. En la práctica resulta más sencillo medir la capacidad térmica a presión constante.

### 9.2.2. Capacidad térmica a presión constante $C_P$

Se considera ahora la energía transferida térmicamente por el medio al sistema en un proceso isobárico, siendo como antes los estados inicial y final próximos. Se define ahora:

$$C_P = \frac{q_P}{\Delta T}$$

donde  $\Delta T$  es el aumento de temperatura del sistema. Al considerar la transferencia reversible de entropía asociada:

$$\Delta S = \frac{q_P}{T}$$

por lo que

$$C_P = \left( \frac{T\Delta S}{\Delta T} \right)_{P=cte}$$

que, al tomar el límite  $\Delta T \rightarrow 0$  conduce a

$$C_P = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P \quad (9.12)$$

Esta expresión es simétrica ala ec(9.11). Por otra parte, por la primera ley de la termodinámica se escribe:

$$\Delta E = T\Delta S - P\Delta V$$

lo que permite expresar  $C_P$  como

$$C_P = \left( \frac{\Delta E}{\Delta T} \right)_{P=cte} + P \left( \frac{\Delta V}{\Delta T} \right)_{P=cte} \quad (9.13)$$

que al tomar el límite  $\Delta T \rightarrow 0$  queda como

$$C_P = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_P + P \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (9.14)$$

expresión que no es simétrica con respecto a la ec(9.10).

### 9.2.3. Otras capacidades térmicas

En principio se puede definir capacidades térmicas asociadas a cualquier proceso reversible, con la excepción de los adiabáticos e isotérmicos, aunque las ya definidas son las ocupadas en la práctica.

Por otra parte, las definiciones anteriores se dieron para un sistema  $PVT$  solamente, pero pueden ser extendidas a un sistema cualquiera. Considerar ahora un sistema  $\xi XT$ , es decir, el descrito por una variable extensiva cualquiera  $X$  y su variable intensiva conjugada  $\xi = \left(\frac{\partial E}{\partial X}\right)_S$ , donde la energía debe estar expresada en términos de las variables extensivas  $E = E(S, X, \dots)$ . Entonces se puede definir las capacidades térmicas a  $X$  constante  $C_X$  y a  $\xi$  constante  $C_\xi$ , que por analogía satisfarán:

$$C_X = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_X = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_X \quad (9.15)$$

$$C_\xi = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_\xi = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_\xi - \xi \left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_\xi \quad (9.16)$$

#### 9.2.4. Coeficiente de dilatación térmica isobárico $\alpha$

Este coeficiente mide cuánto se dilata un cuerpo al calentarlo bajo condiciones de presión constante, experimento relativamente fácil de realizar. Considerar el proceso isobárico representado en la figura 9.1.

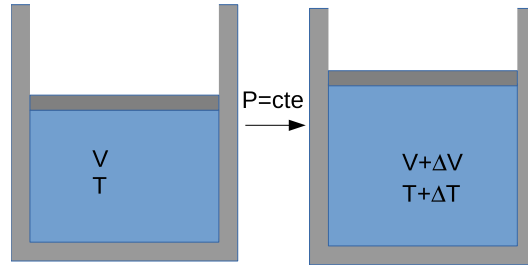


Figura 9.1: Dilatación isobárica de un cuerpo

En términos generales al aumentar la temperatura del cuerpo en  $\Delta T$  este experimenta un incremento (positivo o negativo) de volumen  $\Delta V$ . Este aumento de volumen es proporcional al tamaño inicial del cuerpo, por lo que conviene normalizarlo a dicho volumen con el propósito que sea una propiedad del material, para lo que se divide por el volumen inicial definiendo:  $\alpha = (1/V)(\Delta V/\Delta T)|_P$ , que al tomar el límite  $\Delta T \rightarrow 0$  conduce a:

$$\alpha_P = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (9.17)$$

que es el coeficiente de dilatación térmica isobárico *volumétrico*. También se puede definir un coeficiente de dilatación térmica lineal como:

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

donde  $L$  es la longitud del objeto. Se puede probar que  $\alpha_V = 3\alpha_L$ , siempre que el sistema sea isotrópico.

La mayoría de los materiales se dilata al calentarlos, siendo el agua una de las escasas excepciones ya que se contrae al calentarla en el intervalo de 0 a 4 °C, de manera que este coeficiente es generalmente positivo pero puede ser negativo. El cuarzo (dióxido de silicio puro) es uno de los materiales con menor coeficiente de dilatación térmica ( $\alpha_L \approx 0,4 \times 10^{-6} K^{-1}$ ), lo que permite calentarlo al rojo y sumergirlo en agua sin que se dañe. Por el contrario, el vidrio (dióxido de silicio con impurezas) tiene un coeficiente lineal unas diez veces mayor y se rompe al hacer ese experimento.

### 9.2.5. Coeficiente de compresibilidad isotérmica $\beta_T$

Otro experimento relativamente fácil de realizar es la determinación del cambio de volumen de un cuerpo al comprimirlo bajo condiciones isotérmicas como se representa en la figura 9.2.

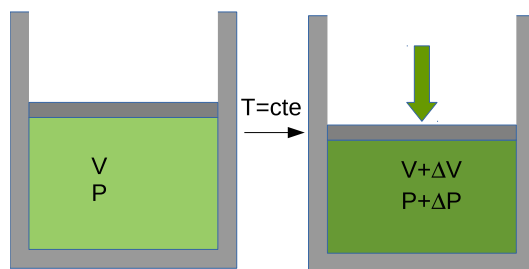


Figura 9.2: Compresión isotérmica de un cuerpo

Al aumentar la presión en  $\Delta P$  el cuerpo experimenta un incremento *negativo* de volumen  $\Delta V$ , ya que no se conoce ningún cuerpo que se dilate al comprimirlo <sup>2</sup>. Por este motivo se define  $\beta_T = (-1/V)(\Delta V/\Delta P)|_T$  donde nuevamente se dividió por el volumen inicial para independizar el coeficiente del tamaño del sistema y se introdujo el signo menos para que el coeficiente sea positivo. Al tomar el límite  $\Delta P \rightarrow 0$  se obtiene:

$$\beta_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (9.18)$$

Muchas veces se tabula en su lugar el inverso, denominado módulo de compresibilidad  $B$ :

$$B = 1/\beta_T = -V \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \quad (9.19)$$

### 9.2.6. Coeficiente de compresibilidad adiabática $\beta_S$

Aunque algo más difícil de medir, otra magnitud accesible al experimento es la variación de volumen asociada a una compresión *adiabática* como la descrita en la figura.

<sup>2</sup>Se trata de una condición de equilibrio: si el volumen aumentara al comprimirlo, este aumento aumentaría a su vez la presión, lo que aumentaría de nuevo el volumen, etc. Esto no corresponde a una situación de equilibrio



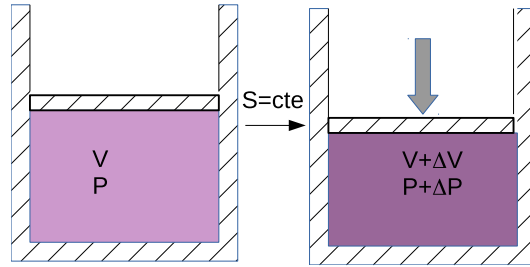


Figura 9.3: *Compresión adiabática de un cuerpo*

Este coeficiente mide la respuesta de un cuerpo a un aumento de presión suficientemente rápido, de modo que no haya transferencia térmica entre el sistema y el medio. Algunos ejemplos, necesariamente aproximados, son la compresión de la mezcla en un motor diesel, o la compresión y descompresión del aire durante la propagación de una onda de sonido. Nótese que el proceso de medición no es necesariamente simple: la compresión debe ser lo bastante lenta como para que la presión sea uniforme dentro del cuerpo, pero lo bastante rápida para que no haya transferencia térmica significativa entre el sistema y el medio. Por analogía al caso anterior este coeficiente se define como:

$$\beta_S = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_S \quad (9.20)$$

y por razones también análogas es siempre positivo

## 9.3. Funciones termodinámicas

Existen varias formas de introducir las funciones termodinámicas, siendo la primera el procedimiento formal basado en las transformaciones de Legendre de la mecánica analítica. Una segunda opción es estudiar procesos particulares que hacen aparecer estas funciones de manera natural. Por último, y es la opción adoptada en estos apuntes, es posible definir las primero y elaborar luego sobre su utilidad.

### 9.3.1. Definición de las funciones termodinámicas

Definir las funciones termodinámicas, también llamadas *potenciales termodinámicos*, requiere expresar la energía en función de las variables extensivas (por lo tanto, aplicable solo a estados de equilibrio), es decir  $E = E(X_1, X_2, \dots, X_N)$ . En este caso la siguiente transformación genera otras funciones  $f_i$  con dimensiones de energía:

$$f_i = E - \left( \frac{\partial E}{\partial X_i} \right)_{X_j} X_i = E - \xi_i X_i \quad (9.21)$$

la que se puede iterar para obtener expresiones de la forma  $E - \xi_i X_i - \xi_j X_j$   $i \neq j$  etc. Esta forma general es propia de la mecánica analítica.

---

Para efectos de estos apuntes basta con considerar un sistema en que la energía se expresa en términos de dos magnitudes extensivas,  $S$  y  $X$ ,  $E = E(S, X)$ . Se definen la función de Helmholtz  $F$ , la entalpía  $H$  y la función de Gibbs  $G$  por:

$$F = E - TS \qquad \text{Helmholtz} \qquad (9.22)$$

$$H = E - \xi X \qquad \text{Entalpia} \qquad (9.23)$$

$$G = E - \xi X - TS \qquad \text{Gibbs} \qquad (9.24)$$

### 9.3.2. Funciones termodinámicas en un sistema PVT

En estos sistemas la segunda variable extensiva es  $X_2 = V$  y su variable intensiva conjugada es  $-P$ , luego, las funciones anteriores toman la forma:

$$F = E - TS \qquad (9.25)$$

$$H = E + PV \qquad (9.26)$$

$$G = E + PV - TS \qquad (9.27)$$

que es la que se usa comúnmente.

### 9.3.3. Variables naturales en un sistema PVT

Recordando que la primera ley de la termodinámica establece que  $dE = TdS - PdV$ , expresión que conecta dos estados de equilibrio próximos, se puede calcular los diferenciales de las tres funciones termodinámicas como sigue:

$$dE = TdS - PdV$$

$$dF = dE - d(TS) = (TdS - PdV) - (TdS + SdT) = -SdT - PdV$$

$$dH = dE + d(PV) = TdS - PdV + (PdV + VdP) = TdS + VdP$$

$$= dE + d(PV) - d(TS) = TdS - PdV + (PdV + VdP) - (TdS - SdT) = VdP - SdT$$

lo que se resume como

$$dE = TdS - PdV \qquad (9.28)$$

$$dF = -SdT - PdV \qquad (9.29)$$

$$dH = TdS + VdP \qquad (9.30)$$

$$dG = VdP - SdT \qquad (9.31)$$

Los variables diferenciadas que aparecen a la derecha del signo igual se denominan “variables naturales” de la función, lo que conduce a la siguiente tabla:

Tabla 9.1: Variables naturales de las funciones termodinámicas

Función	Símbolo	VARIABLES NATURALES
Energía	E	S y V
Función de Helmholtz	F	T y V
Entalpía	H	S y P
Función de Gibbs	G	P y T

## 9.4. Relaciones de Maxwell

Las relaciones de Maxwell son un conjunto de ecuaciones que permiten relacionar la entropía, magnitud no directamente medible, con otras que sí lo son, como volumen, presión y temperatura. Se derivan de las ecuaciones (9.28) a (9.31) aplicando la igualdad de las derivadas cruzadas con la notación usada en la ec. (1.11), de donde se deduce:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S &= -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \\ \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T &= \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \\ \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S &= \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \\ \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P &= -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \end{aligned}$$

Estas ecuaciones pueden reescribirse usando la derivada inversa, como se vio en la ec. (1.6), reordenando además para dejar la entropía al lado izquierdo, de donde:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_V = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S \quad (9.32)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad (9.33)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S \quad (9.34)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (9.35)$$

Este conjunto de ecuaciones se denomina *relaciones de Maxwell* en un sistema PVT, y sirve para expresar las derivadas de la entropía en términos de magnitudes medibles para así poder determinar S. La derivación para sistemas descritos por otras variables -no PVT- es análoga.

---

## 9.5. Ecuaciones TdS

Las ecuaciones de Maxwell permiten expresar la entropía en función de magnitudes medibles, siendo particularmente importante expresarla en términos o bien de presión y temperatura o bien de volumen y temperatura.

### 9.5.1. Ecuación TdS para S(T,V)

Si se considera a la entropía como función del volumen y la temperatura,  $S = S(T, V)$ , su diferencial es:

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

La primera derivada parcial se reconoce como la capacidad térmica a volumen constante  $C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$ , mientras que la segunda se reexpresa usando la ec. de Maxwell (9.33). De este modo, multiplicando por  $T$  se obtiene finalmente:

$$TdS = C_V dT + T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV \quad \text{primera ecuación TdS} \quad (9.36)$$

### 9.5.2. Ecuación TdS para S(T,P)

De forma análoga, de considerar la entropía como función de la temperatura y la presión,  $S = S(T; P)$  se sigue que su diferencial es:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP$$

La primera derivada parcial se reconoce como la capacidad térmica a presión constante  $C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P$ , mientras que la segunda se reexpresa usando la ec. de Maxwell (9.35). De este modo, multiplicando también por  $T$  se obtiene:

$$TdS = C_P dT - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP \quad \text{segunda ecuación TdS} \quad (9.37)$$

## 9.6. La ecuación de la energía

### 9.6.1. Cambio de temperatura en la expansión libre

Un problema problema que data de la época de Joule es determinar si la expansión libre de un gas, representada en la figura 2.6, produce un aumento o disminución de temperatura o si esta no se ve afectada. Joule mismo determinó experimentalmente que, bajo las condiciones de sus experimentos, la variación de temperatura era inobservable. Esto puede no ser cierto bajo condiciones distantes de las usadas por Joule o para gases lejos de las condiciones de comportamiento ideal, y se puede describir por medio del coeficiente descrito a continuación.

---

### 9.6.2. El coeficiente de Joule

Puesto que la expansión libre es un incremento de volumen a energía constante, lo que interesa es la variación de temperatura asociada, que está dada por el coeficiente  $\mu_J = \Delta T / \Delta V|_{E=cte}$ , que al tomar el límite  $\Delta V \rightarrow 0$  conduce a

$$\mu_J = \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_E \quad (9.38)$$

denominado coeficiente de Joule. Se puede expresar de forma más cómoda usando la relación cíclica 1.8:

$$\left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_E \left( \frac{\partial V}{\partial E} \right)_T \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = -1$$

Se reconoce al coeficiente de Joule  $\mu_J$  en la primera derivada a la izquierda, y a la capacidad térmica a volumen constante  $C_V$  en la de la derecha. Pasando la derivada del medio al otro miembro y aplicando la relación (1.6) se obtiene

$$\mu_J = -\frac{1}{C_V} \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_T$$

Determinar este coeficiente requiere conocer la dependencia de la energía con respecto al volumen.

### 9.6.3. Ecuación de la energía

La energía interna de un sistema es una de sus propiedades fundamentales, que hasta ahora se ha relacionado con el calor y el trabajo, es decir, se puede determinar su variación por medio de ciertos procesos. Aquí se deriva una forma de expresarla en términos de las variables de estado bajo condiciones de equilibrio. En un sistema  $PVT$  se puede poner (conectando estados de equilibrio próximos):

$$dE = TdS - PdV$$

Si se reemplaza  $TdS$  usando la ec. (9.36) queda:

$$\begin{aligned} dE &= TdS - PdV \\ &= C_V dT - T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV - PdV \\ &= C_V dT + \left[ P - T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \right] dV \end{aligned} \quad (9.39)$$

expresión conocida como ecuación de la energía. Usando las relaciones de la ec.(1.10) se desprende que:

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V &= C_V \\ \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_T &= \left[ P - T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \right] \end{aligned} \quad (9.40)$$

La primera expresión ya era conocida, mientras que la ec. (9.40) describe el comportamiento de la energía frente a cambios isotérmicos del volumen.

Usando la ec. (9.40) el coeficiente de Joule queda finalmente

$$\mu_J = \frac{1}{C_V} \left[ T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right] \quad (9.41)$$

Es fácil verificar que este coeficiente se anula para un gas ideal.

## 9.7. Condiciones de equilibrio y espontaneidad en términos de las funciones termodinámicas

### 9.7.1. Equilibrio y espontaneidad en un sistema aislado

La condición de equilibrio para un sistema aislado, ya conocida, establece que la entropía debe ser un máximo y, por lo tanto,  $dS_{sistema} = 0$ . Si el sistema no se encuentra en equilibrio, como consecuencia de la segunda ley de la termodinámica solamente son posibles procesos que incrementen la entropía del sistema aislado, por lo que un proceso puede ocurrir solamente si  $dS_{sistema} > 0$ , denominada *condición de espontaneidad*.

En lo que sigue se analizarán las condiciones de equilibrio y espontaneidad para sistemas que interactúan con el medio, expresadas en términos de magnitudes termodinámicas del sistema. Para esto consideramos un sistema que interactúa con el medio, imponiendo que los procesos experimentados por el medio sean cuasiestáticos. En este caso se puede poner

$$dS_{medio} = q_{medio}/T_{medio}$$

que, usando el hecho que  $q_{medio} = -q_{sistema}$  queda:

$$dS_{medio} = -q_{sistema}/T_{medio}$$

Con esto la condición de equilibrio para el universo (que es un sistema aislado)  $dS_{sistema} + dS_{medio} \geq 0$  se reescribe:

$$dS_{sistema} - q_{sistema}/T_{medio} \geq 0$$

que al multiplicar por  $T_{medio}$  queda:

$$T_{medio}dS_{sistema} - q_{sistema} \geq 0 \quad (9.42)$$

Por otra parte, la energía del universo es constante y por lo tanto

$$dE_{universo} = dE_{sistema} + dE_{medio} = 0$$

Pero

$$dE_{sistema} = q_{sistema} + w_{sistema} = q_{sistema} - w_{medio}$$

Donde se usó  $w_{medio} = -w_{sistema}$ . Pero

$$w_{medio} = -P_{medio}dV_{medio} = +P_{medio}dV_{sistema}$$

donde se usó  $dV_{medio} = -dV_{sistema}$ . Con esto se reescribe

$$dE_{sistema} = q_{sistema} - P_{medio}dV_{sistema}$$

Ahora se despeja  $q_{sistema}$  de la ecuación anterior y se reemplaza en la ec. (9.42), lo que conduce a:

$$T_{medio}dS_{sistema} - dE_{sistema} - P_{medio}dV_{sistema} \geq 0 \quad (9.43)$$

expresión que será usada en lo que sigue para establecer condiciones de equilibrio y espontaneidad para sistemas bajo diferentes condiciones.

### 9.7.2. Sistema adiabático a presión constante

Se considera un sistema como el descrito en la figura 9.4, que puede interactuar con el medio a través de un pistón ideal que se encarga de mantener la presión del medio constante.

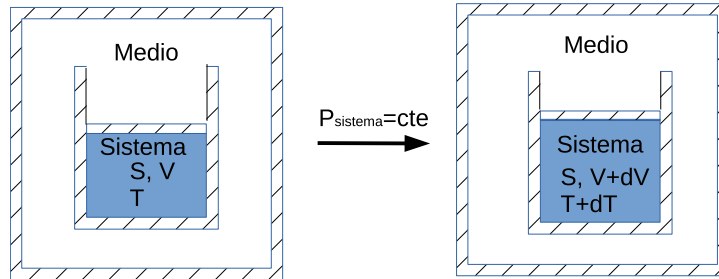


Figura 9.4: Sistema adiabático a presión constante

Si además la entropía del sistema es constante, la desigualdad 9.43 conduce a:

$$\begin{aligned} -dE_{sistema} - P_{medio}dV_{sistema} &= dE_{sistema} - P_{sistema}dV_{sistema} \\ &= -d(E + PV)_{sistema} \geq 0 \end{aligned}$$

donde se usó el hecho que las presiones del sistema y el medio son iguales. Se reconoce la entalpía  $H = E + PV$ , por lo que la condición se resume como:

$$dH_{P,S} \leq 0 \quad (9.44)$$

La igualdad se aplica a la condición de equilibrio y pudo derivarse de la ec. (9.30). La desigualdad es la condición de espontaneidad, es decir, un proceso bajo las condiciones indicadas ocurrirá espontáneamente solo si la entalpía disminuye, por lo que además la condición de equilibrio corresponde a entalpía mínima.

### 9.7.3. Sistema rígido a temperatura constante

Considerar ahora un sistema en equilibrio térmico con el medio, de modo que ambos tienen la misma temperatura  $T_{medio} = T_{sistema}$ , como se indica en la figura 9.5,

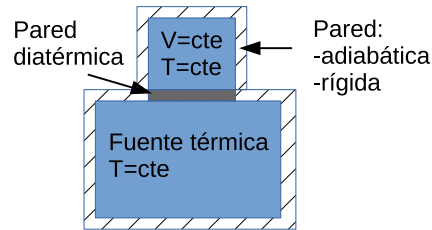


Figura 9.5: Sistema isocórico a temperatura constante

Las paredes del sistema son rígidas por lo que  $dV_{sistema} = 0$ . Entonces la ec. (9.43) queda:

$$T_{sistema} dS_{sistema} - dE_{sistema} = -d(E - TS)_{sistema} \geq 0$$

donde se usó que  $T_{sistema}$  es constante. Se reconoce ahora a la función de Helmholtz  $F = E - TS$ , con lo que:

$$dF_{T,V} \leq 0 \quad (9.45)$$

Como en el caso anterior, la igualdad, que se puede derivar de la ec. (9.29), corresponde a la condición de equilibrio mientras que la desigualdad indica que un proceso a temperatura y volumen constantes un proceso podrá ocurrir espontáneamente solo si la función de Helmholtz del sistema disminuye. Se concluye además que esta es un mínimo en el equilibrio.

En mecánica se usa la minimización de energía como criterio de equilibrio. Se trata de un caso particular del anterior, que se reduce al mínimo de la energía si la temperatura tiende a cero.

### 9.7.4. Sistema a presión y temperatura constantes

Finalmente se considera un sistema en equilibrio con el medio de modo que este último mantiene la presión y la temperatura del sistema constantes como en la figura 9.6.

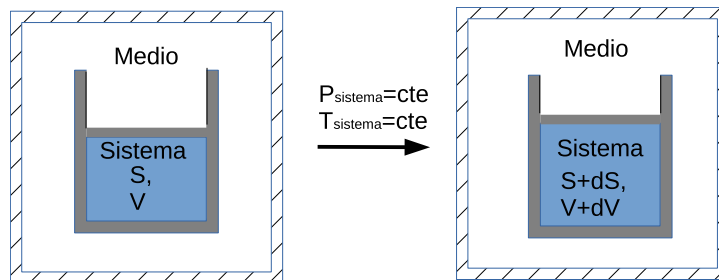


Figura 9.6: Sistema a presión y temperatura constantes



Ahora la ec.(9.43) toma la forma:

$$T_{sistema}dS_{sistema} - dE_{sistema} - P_{sistema}dV_{sistema} = -d(E + PV - TS)_{sistema} \geq 0$$

donde se reconoce a la función de Gibbs de ec. (9.27)

$$dG_{T,V} \leq 0 \quad (9.46)$$

Nuevamente la igualdad define la condición de equilibrio y la desigualdad indica que, a presión y temperatura constantes, solamente ocurrirán espontáneamente procesos que disminuyan la función de Gibbs, la que alcanza un mínimo en el equilibrio.

## 9.8. La ecuación de Euler

Una función  $f(x_1, x_2, \dots, x_N)$  se denomina *función homogénea de grado n* si se cumple:

$$f(\lambda x_1, \lambda x_2, \dots, \lambda x_N) = \lambda^n f(x_1, x_2, \dots, x_N)$$

La energía de un sistema en equilibrio es una función homogénea de grado 1 de las variables extensivas (lo que está en la raíz de la definición de magnitudes extensivas), luego:

$$\lambda E(X_1, X_2, \dots, X_N) = E(\lambda X_1, \lambda X_2, \dots, \lambda X_N)$$

derivando con respecto a  $\lambda$  y teniendo presente la regla de la cadena se obtiene:

$$E(X_1, X_2, \dots, X_N) = \sum_i \left( \frac{\partial E(X_1, X_2, \dots, X_N)}{\partial X_i} \right)_{X_{j,i \neq j}} X_i$$

que usando la ec. (9.2) queda como:

$$E = \sum_i \xi_i X_i \quad (9.47)$$

expresión conocida como *ecuación de Euler*. En particular, para el caso descrito en la ec(9.5) y anteriores, quedaría como:

$$E = TS - PV + \mu_1 M_1 + \mu_2 M_2 \quad (9.48)$$

### 9.8.1. Potencial químico y función de Gibbs

Considérese un sistema de un solo componente, en cuyo caso se prescinde del subíndice numérico en la ec. (9.5). Da ecuación de Euler 9.48 se obtiene:

$$E = TS - PV + \mu$$

de donde, reordenando:

$$\mu = E + PV - TS = G \quad (9.49)$$

establece una relación entre la función de Gibbs y el potencial químico. Es común usar la ecuación anterior considerando magnitudes molares

$$g = G/\nu \quad \text{función de Gibbs molar} \quad (9.50)$$

$$v = V/\nu \quad \text{volumen molar} \quad (9.51)$$

$$s = S/\nu \quad \text{entropía molar} \quad (9.52)$$

$$u = E/\nu \quad \text{energía molar} \quad (9.53)$$

donde  $\nu$  es el número de moles. Luego<sup>3</sup>:

$$\mu_{molar} = u + Pv - Ts = g \quad (9.54)$$

## 9.8.2. Relación de Gibbs-Duhem

Considerar el diferencial de la ecuación de Euler (9.47):

$$dE = d \sum_i \xi_i X_i = \sum_i \xi_i dX_i + \sum_i \cancel{X_i d\xi_i}$$

De la ec. (9.9) se tiene que  $dE = \sum_i \xi_i dX_i$ , por lo que se cancelan los términos tachados en la ecuación anterior quedando:

$$\sum_i \xi_i dX_i = 0 \quad (9.55)$$

llamada relación de Gibbs-Duhem. Esta relación indica que no todas las magnitudes intensivas pueden variarse independientemente. En un sistema PVT, por ejemplo, la ec. de Gibbs-Duhem es:

$$SdT - VdP + Md\mu = 0 \quad (9.56)$$

## 9.9. Interpretación de las funciones Termodinámicas

### 9.9.1. Función de Helmholtz

Considerar un sistema en equilibrio con una fuente térmica de modo que el sistema experimente un proceso *isotérmico*. A diferencia de la figura 9.5 ahora *no* se impone la condición de volumen constante, por lo que el medio sí puede realizar trabajo sobre el sistema según:

$$w \geq -PdV$$

donde la igualdad se aplica a un proceso cuasiestático y la desigualdad a uno que no lo es. Según la ec.(9.29),  $dF = -SdT - PdV$ , expresión que a temperatura constante ( $dT = 0$ ) se reduce a  $dF = -PdV$ . Se concluye entonces que el trabajo *isotérmico* se puede expresar en términos de la función de Helmholtz:

$$w_T \geq dF \quad (9.57)$$

$$W_T \geq \Delta F = F_{final} - F_{inicial} \quad (9.58)$$

<sup>3</sup>La energía molar se denota con  $u$  y no  $e$  para no confundirla con  $e = 2,71828\dots$

donde la primera expresión se aplica a un proceso infinitesimal y la segunda a un proceso extendido; en ambos casos la igualdad se aplica a procesos cuasiestáticos y la desigualdad a los que no lo son. Se concluye el trabajo cuasistático realizado por el medio sobre el sistema *bajo condiciones isotérmicas* se puede igualar con la variación de una función de estado. Esto no debe generar confusión: el trabajo no es una función de estado y depende del proceso. Si el proceso es isotérmico, entonces el trabajo se iguala a la variación de una función de estado,  $F$ , identificación que no es posible en general.

La situación anterior es análoga a la de un proceso *adiabático*, en el que  $dE = q + w$  (general) se reduce a  $w_{ad} = dE$  o  $W_{ad} = \Delta E = E_{final} - E_{inicial}$  (adiabático). La identificación del trabajo con la variación de energía es posible solamente para un proceso adiabático.

### 9.9.2. Entalpía

Considerar ahora un sistema a presión constante de modo que el sistema experimente un proceso *isobárico*. A diferencia de la figura 9.4 ahora *no* se impone que el sistema sea adiabático, ya que puede intercambiar energía térmicamente con el medio. La diferencia con respecto a la condición de la figura 9.6 es que el medio no es ahora una fuente térmica y la temperatura del sistema puede no mantenerse constante. Entonces, según la primera ley de la termodinámica  $dE = q - PdV$  para un proceso cuasiestático, de donde, en el caso isobárico:

$$q_P = dE + PdV = d(E + PV)$$

$$q_P = dH \tag{9.59}$$

$$Q_P = \Delta H = H_{final} - H_{inicial} \tag{9.60}$$

donde la expresión para  $q$  se aplica a procesos infinitesimales y la segunda ( $Q$ ) a procesos extendidos. Se concluye entonces que el calor *isobárico* se puede expresar en términos de la entalpía. Del mismo modo que en el caso anterior no se debe pensar que el calor es una función de estado: solamente si el proceso es isobárico su valor es igual a la variación de una función de estado,  $H$ , identificación que no es posible en general. Puesto que muchos procesos ocurren en recipientes abiertos a la atmósfera, la relación (9.60) resulta de gran utilidad práctica.

La situación anterior es análoga a la de un proceso *isocórico*, en el que  $dE = q + w$  (general) se reduce a  $q_V = dE$  o  $Q_V = \Delta E = E_{final} - E_{inicial}$  (isocórico). La identificación del calor con la variación de energía es posible solamente para un proceso isocórico.



# Capítulo 10

## Propiedades de los gases

La descripción más simple de los gases está provista por el modelo del gas ideal, deducido en la sección 8.2, cuya ecuación de estado es  $PV = Nk_B T = \nu RT$ , donde  $\nu$  es el número de moles. Es frecuente usar el volumen molar  $v$  definido como  $v = V/\nu$ , con lo cual la ecuación del gas ideal se escribe:

$$\frac{Pv}{RT} = 1 \quad (10.1)$$

Este modelo es solamente una aproximación válida en el límite de presiones muy bajas. Existen numerosas correcciones para describir los estados de equilibrio de los gases reales (a veces mal llamadas *ecuación del gas real*), sin que exista una que describa correctamente a todos los gases en un intervalo indefinido de presiones y temperaturas, pero sí algunas que describen bien clases de gases en intervalos de presión y temperatura definidos.

### 10.1. Factor de compresibilidad

El factor de compresibilidad  $z$  de un gas real se define como el cociente:

$$z(P, T) = \frac{Pv}{RT} \quad (10.2)$$

donde es común, pero no obligatorio, considerar a  $z$  como función de las magnitudes intensivas, presión y temperatura. No se hace ninguna hipótesis sobre la naturaleza de  $z$ , simplemente se la mide y tabula para cada gas de interés. Generalmente se expresa como una función de la presión a diferentes temperaturas. La figura 10.1 representa el factor de compresibilidad para varios gases a temperatura ambiente.

El uso del factor de compresibilidad es relativamente simple. Generalmente se conoce por completo un estado inicial  $(P_1, T_1, v_1)$  y se desea determinar un estado final  $(P_2, T_2, v_2)$  en que se conoce dos de las variables de estado. En este caso se escribe  $P_1 v_1 = RT_1 z_1$  y  $P_2 v_2 = RT_2 z_2$ , de donde  $P_2 v_2 / P_1 v_1 = (T_2 / T_1)(z_2 / z_1)$ , expresión que difiere del gas ideal solamente en el cociente  $z_2 / z_1$ . Si se conoce la presión y temperatura finales, para determinar el volumen, el problema es particularmente simple porque se dispone de  $z_1$  y  $z_2$ , que se extraen de gráficos como los de la figura 10.1. Si los datos del estado final

incluyen el volumen y la temperatura para pedir la presión (o al revés) se requiere de algo más de trabajo para determinar el estado final, lo que por lo común se hace gráficamente.

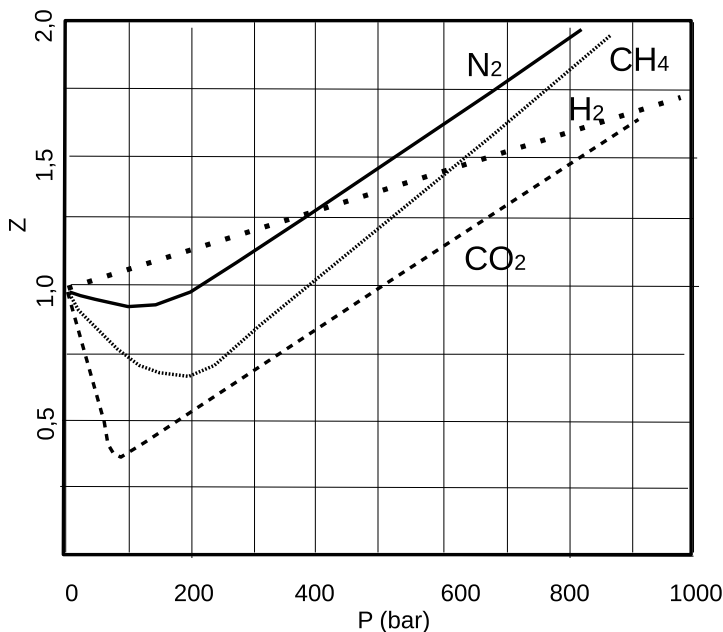


Figura 10.1: Factor de compresibilidad de algunos gases a temperatura ambiente, (Adaptado de <http://cdn1.askitians.com/Images/2014916-145646696-5994-image002.gif>)

## 10.2. Ecuaciones viriales

La figura 10.1 sugiere que (para cada gas) las isotermas  $z(P, T)$ , es decir, las curvas que expresan  $z$  en función de  $P$  a una temperatura fija, son funciones lentamente variables con la presión: notar que 150 bar es la presión de un cilindro de gas comprimido y es infrecuente disponer de gases a presiones mayores. En este caso, a cada temperatura, la función  $z(P, T)$  se puede expresar como una serie de potencias de la presión donde los coeficientes son funciones de la temperatura. Además, en el límite en que la presión tiende a cero todos los gases se comportan como ideales y  $z(P \rightarrow 0, T) = 1$ , por lo que el primer término del desarrollo es la unidad. Esto permite escribir:

$$z(P, T) = 1 + B'(T)P + C'(T)P^2 + D'(T)P^3 + \dots \quad (10.3)$$

expresión denominada “ecuación virial” en la presión. Los coeficientes se encuentran tabulados, a diferentes temperaturas, para algunos gases.

Una expresión alternativa se obtiene al notar que, a menor presión, mayor es el volumen molar  $v$  de un gas y menor su recíproco  $1/v$ , lo que permite expresar el factor de compresibilidad, esta vez considerado una función de  $v$  y  $T$ , como una serie de potencias en  $1/v$ :

$$z(v, T) = 1 + \frac{B(T)}{v} + \frac{C(T)}{v^2} + \frac{D(T)}{v^3} + \dots \quad (10.4)$$

---

expresión también denominada “ecuación virial”, pero esta vez en el volumen. Los coeficientes  $B(T)$ ,  $C(T)$ ,... también se encuentran tabulados para algunos gases. Notar que los coeficientes de ambas expresiones 10.3 y 10.4 no son independientes y cada uno de ellos puede expresarse en términos de uno o varios de los otros.

### 10.3. Ecuación de van der Waals

Muchas ecuaciones de estado, propuestas desde el siglo XIX en adelante, se han planteado como correcciones a la ecuación del gas ideal de la ec. 10.1. La idea es que el modelo del gas ideal falla a densidades elevadas del gas (presiones elevadas o volúmenes pequeños). Parece entonces factible proponer una ecuación de la forma:

$$\frac{P_{ef}v_{ef}}{RT} = 1 \quad (10.5)$$

donde  $P_{ef}$  y  $v_{ef}$  son una presión y un volumen *efectivos* que dan cuenta de las correcciones. De este modo,  $v_{ef}$  sería el volumen realmente disponible para ser ocupado por las moléculas, igual al volumen total menos el volumen propio de las moléculas  $v_{ef} = v - v_{correccion}$ ; el problema es que este último no está bien definido: ¿es el volumen de un mol de líquido? ¿a qué temperatura y presión? La corrección puede en principio depender de la presión y la temperatura.

Proponer una presión efectiva requiere formular algunas hipótesis con respecto al comportamiento del gas. Existe una asimetría en torno a la pared del recipiente: las moléculas que se encuentran lejos de las paredes están rodeadas por otras moléculas de manera aproximadamente homogénea e isotrópica, pero las que están a punto de chocar con la superficie interactúan con moléculas de un solo lado únicamente. Si la interacción es atractiva, las moléculas a punto de chocar con la superficie se frenan y transfieren menos momentum a la pared que el gas ideal, ejerciendo una presión menor, por lo que se debe adicionar una corrección positiva, es decir,  $P_{ef} = P_{real} + P_{correccion}$ . Las diferentes formas de estimar las correcciones dan lugar a diferentes ecuaciones de estado.

Johannes Diderick van der Waals (1873) propuso una corrección constante para el volumen, es decir,  $v_{ef} = v - b$  donde  $b$  es una constante a ser determinada para cada gas.

La corrección propuesta para la presión es un poco más elaborada, como se muestra en figura 10.2:

- Las moléculas (en tonos verdes) que en la figura se encuentran a la izquierda y hasta alguna distancia de la molécula que va a chocar (en gradiente de colores claros) la frenan por medio de fuerzas atractivas. El freno depende de la intensidad de la atracción y de la densidad de partículas (partículas por unidad de volumen), que es inversamente proporcional a  $v$ .
- El número de moléculas que choca con la pared por unidad de tiempo crece con la densidad de partículas del gas y por lo tanto es también inverso a  $v$ .
- La corrección depende tanto del efecto del frenado como de la cantidad de partículas que lo experimentan, por lo que debe ser inversamente proporcional a  $v \times v = v^2$ ,

por lo que van der Waals propuso un término de corrección  $P_{\text{corrección}} = a/v^2$ , donde  $a$  es un parámetro a determinar (para cada gas).

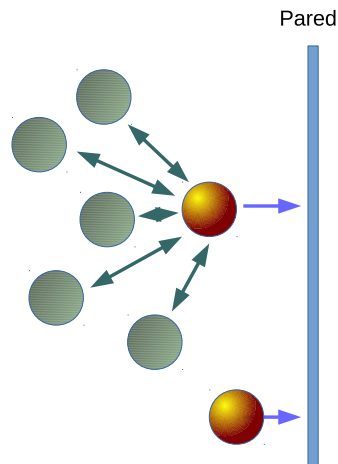


Figura 10.2: *Modificación de la presión según van der Waals: las moléculas a punto de chocar con la superficie son frenadas por la atracción de las moléculas más al interior*

Con esto la ec. 10.5 se reescribe como:

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \quad (10.6)$$

conocida como ecuación de van der Waals. Esta ecuación ha sido bastante popular, dando aproximaciones en general mejores que las del gas ideal, pero con la complejidad de que las constantes  $a$  y  $b$  dependen del gas.

Esta ecuación, aunque puede proporcionar resultados más precisos que la del gas ideal, presenta ciertas dificultades, ya que no es aplicable a cualquier presión o temperatura. En efecto, en un estado de equilibrio, la presión, temperatura y volumen son únicos. La ecuación sin embargo es cúbica en el volumen, por lo que, dadas la presión y la temperatura, puede haber hasta tres volúmenes posibles a temperaturas bajas, lo que no es físicamente posible para un estado de equilibrio. Las condiciones de validez (que no garantizan que la aproximación sea buena) se determinan a continuación.

### 10.3.1. Estudio de la ecuación de van der Waals

**Primera derivada de la presión** Al despejar explícitamente la presión:

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2} \quad (10.7)$$

luego, derivando con respecto a  $v$ :

$$\frac{dP}{dv} = -\frac{RT}{(v - b)^2} + 2\frac{a}{v^3} = 0$$



---

de donde:

$$\frac{RT}{v-b} = 2 \frac{a(v-b)}{v^3}$$

reemplazando en la expresión para P (ec. 10.7) se obtiene

$$P_{\text{envolvente}} = 2 \frac{a(v-b)}{v^3} - \frac{a}{v^2} = \frac{a}{v^2} - \frac{2ab}{v^3} \quad (10.8)$$

Esta curva representa el lugar geométrico de los puntos en los que se anula la primera derivada. La envolvente se anula si  $v = 2b$  y tiende a cero si  $v \rightarrow \infty$ .

**Segunda derivada** El máximo de la curva anterior corresponde a pedir que se anule la segunda derivada de  $P(v)$ :

$$\frac{dP_{\text{envolvente}}}{dv} = -\frac{2a}{v^3} - 6\frac{ab}{v^4} = 0$$

que se anula para el valor de  $v$  denotado por  $v_c$ ,  $v_c = 3b$ . Este valor se denomina *volumen crítico*.

**Presión crítica** Es el valor de la presión de la envolvente en el volumen crítico  $v_c = 3b$ ,  $P_c = a/27b^2$ .

**Temperatura crítica** Es el valor de la temperatura evaluada en  $v_c = 3b$  y  $P_c = a/27b^2$ :  $RT_c = 8a/27b$ .

Notar que, puesto que la temperatura y presión críticos son magnitudes medibles, las constantes  $a$  y  $b$  se definen en términos de estas como<sup>1</sup>:

$$a = \frac{27R^2T_c^2}{64P_c} \quad (10.9)$$

$$b = \frac{RT_c}{8P_c} \quad (10.10)$$

## Isotermas

1. Si  $T > T_c$  las isotermas en el plano  $P-v$  son univaluadas, y se parecen a las del gas ideal a temperaturas elevadas: son curvas continuamente decrecientes en el plano  $P-v$ .
2. Si  $T = T_c$  la isoterma es univaluada, con un punto de inflexión en el volumen crítico
3. Si  $T < T_c$  las isotermas  $P-v$  primero decrecen hasta un mínimo, luego crecen hasta un máximo, y finalmente decaen continuamente a cero. Este comportamiento no corresponde a un estado de equilibrio, porque a cada presión y temperatura le corresponden tres volúmenes.

---

<sup>1</sup>Estos parámetros críticos del gas tienen un significado físico preciso, que se indicará en la sección de transiciones de fase 12.2.6

### 10.3.2. Ley de los estados correspondientes

**VARIABLES REDUCIDAS** Las variables reducidas son parámetros adimensionales definidos por:

$$v_r = v/v_c = v/3b \quad (10.11)$$

$$T_r = T/T_c = 27RbT/8a \quad (10.12)$$

$$P_r = P/P_c = 27b^2P/a \quad (10.13)$$

**ESTADOS CORRESPONDIENTES** Al reemplazar las variables reducidas en la ecuación de van der Waals, esta queda de la forma:

$$(P_r + 3/v_r^2)(3v_r - 1) = 8T_r \quad (10.14)$$

$$P_r \text{ envolvente} = \frac{3}{v_r^2} - \frac{2}{v_r^3} \quad (10.15)$$

que es la misma para todos los gases. Esta expresión se llama *ley de los estados correspondientes* y establece que, aunque todos los gases son diferentes en la medida que tienen diferentes parámetros de van der Waals, se comportan del mismo modo si se les aplica factores de escalamiento adecuados<sup>2</sup>. La ec. (10.15) es la forma reducida de la ecuación de la envolvente, ec. (10.8), indicada con una línea segmentada en la figura 10.3.

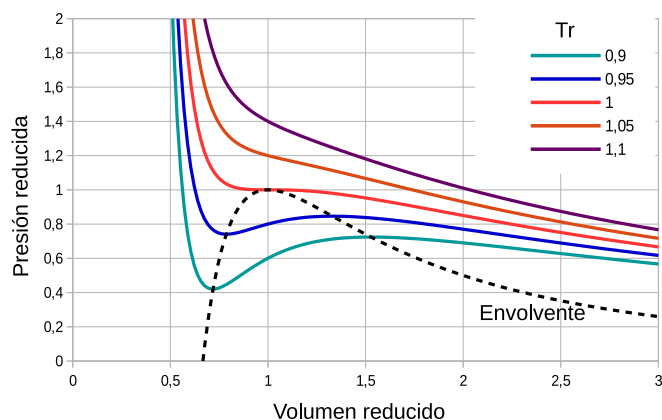


Figura 10.3: Isotermas de van der Waals expresadas en variables reducidas. Las temperaturas reducidas se expresan como  $T_r$ , siendo  $T_r = 1$  la isoterma crítica. La línea negra segmentada es la envolvente.

El comportamiento de las isotermas de van der Waals se ilustra en la figura 10.3, construida usando la ec. (10.15). Se observa que solo por encima de la isoterma crítica el volumen es una función univaluada de la presión y la temperatura. Por debajo, a cada presión y temperatura le corresponden tres valores del volumen, siendo que solo uno de ellos puede tener sentido físico (lo que no garantiza que la predicción sea buena).

<sup>2</sup>Parafraseando a Orwell, podría decirse que todos los gases son iguales, pero algunos gases son más iguales que otros.

---

### 10.3.3. Ecuación de van der Waals como compresibilidad y virial

Nótese que la ecuación de van der Waals (ec.10.6) puede reescribirse como

$$\frac{Pv}{RT} = \frac{v}{v-b} - \frac{a}{RTv} = z(v, T)$$

que se puede interpretar como una ecuación de factor de compresibilidad (ec. 10.2) en que  $z$  se expresa en términos del volumen y la temperatura. Además, dado que  $v > b$ , la expresión anterior se puede desarrollar en serie de potencias de  $1/v$ , lo que arroja:

$$\begin{aligned}\frac{Pv}{RT} &= \frac{1}{1-b/v} - \frac{a}{RTv} \\ &= 1 + \frac{b}{v} + \frac{b^2}{v^2} + \frac{b^3}{v^3} + \dots - \frac{a}{RTv} \\ &= 1 + \left(1 - \frac{a}{RT}\right) \frac{b}{v} + \frac{b^2}{v^2} + \frac{b^3}{v^3} + \dots\end{aligned}$$

Se observa que el desarrollo anterior es un caso particular de la ec. 10.4 con una elección en que todos los coeficientes excepto  $B(T)$  son iguales a la unidad y  $B(T) = 1 - a/RT$ , por lo que la ecuación de van der Waals es también una ecuación virial.

## 10.4. Ecuación de estado de Redlich y Kwong (1949)

Se ha propuesto numerosas ecuaciones de estado de dos parámetros con el propósito de mejorar las predicciones de van der Waals. La más conocida es la de Redlich y Kwong, que entrega resultados ligeramente más exactos que los de la ec. de van der Waals. Su construcción proviene de un ajuste numérico.

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a/T^{1/2}}{v(v+b)} = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{bT^{1/2}} \left( \frac{1}{v} - \frac{1}{v+b} \right) \quad (10.16)$$

donde

$$c = (2^{1/3} - 1) = 0,25992\dots \quad (10.17)$$

$$a = \frac{1}{9c} \frac{R^2 T_c^{5/2}}{P_c} = 0,4275 \frac{R^2 T_c^{5/2}}{P_c} \quad (10.18)$$

$$b = \frac{cRT_c}{3P_c} = 0,08664 \frac{RT_c}{P_c} \quad (10.19)$$

$$T_c = \frac{3^{2/3} c^{4/3} a^{2/3}}{b^{2/3} R^{2/3}} \quad y \quad (10.20)$$

$$P_c = \frac{c^{7/3} R^{1/3} a^{2/3}}{3^{1/3} b^{5/3}} \quad (10.21)$$

---

### 10.4.1. Ecuación de Redlich-Kwong reducida

Ahora se define una temperatura y presión reducidas (adimensionales) del mismo modo que en las ecs.(10.12) y (10.13). También se define un volumen escalado adimensional  $y$ , luego se explicará que esta variable es efectivamente el volumen reducido:

$$T_r = T/T_c = \frac{b^{2/3}R^{2/3}}{3^{2/3}c^{4/3}a^{2/3}}T \quad P_r = P/P_c = \frac{3^{1/3}b^{5/3}}{c^{7/3}R^{1/3}a^{2/3}}P \quad y = cv/b \quad (10.22)$$

Con esto es posible reescribir la ec. de Redlich-Kwong en la forma también adimensional:

$$P_r = \frac{3T_r}{(y-c)} - \frac{1}{cy(y+c)T_r^{1/2}} = \frac{3T_r}{(y-c)} + \frac{1}{c^2T_r^{1/2}} \left( \frac{1}{y+c} - \frac{1}{y} \right) \quad (10.23)$$

### 10.4.2. Estudio de la ecuación de Redlich-Kwong

Al derivar con respecto a  $x$  para buscar el lugar geométrico de los puntos donde se anula la primera derivada queda:

$$\frac{dP_r}{dy} = -\frac{3T_r}{(y-c)^2} + \frac{1}{c^2T_r^{1/2}} \left( \frac{1}{y^2} - \frac{1}{(y+c)^2} \right) = 0 \quad (10.24)$$

De aquí se puede despejar un valor  $T_{r*}$  que, al ser colocado en la ec.(10.23) dará la envolvente, lugar geométrico en que se anula la primera derivada de  $P_r(v)$ .

$$T_{r*} = \frac{1}{9c^2} \frac{(2y+c)^2(y-c)^4}{y^4(y+c)^4}$$

Al reemplazar en la expresión para la presión se obtiene el lugar geométrico de los puntos en que se anula la primera derivada de la presión:

$$P_{envolvente} = \frac{1}{3c^2} \frac{(2y+c)^2(y-c)^3}{y^4(y+c)^4} - \frac{3y(y+c)}{(2y+c)(y-c)^2} \quad (10.25)$$

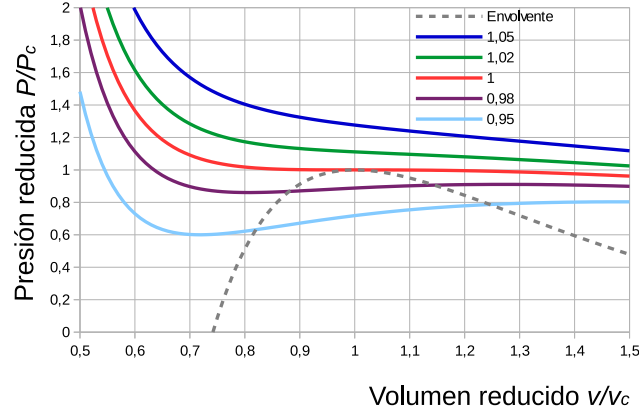


Figura 10.4: *Isothermas de Redlich Kwong expresadas en variables reducidas. Las temperaturas reducidas se indican en diferentes colores,  $T_r = 1$  es la isoterma crítica. La línea segmentada es la envolvente.*

La figura muestra las isothermas reducidas del gas de Redlich-Kwong. Se puede verificar que esta envolvente alcanza su máximo si  $y = 1$ , lo que significa que la derivada de la envolvente se anula en este punto y que, por lo tanto,  $y$  representa el volumen reducido:

$$v_c = b/c = 3,847b$$

$$v_r = v/v_c = cv/b$$

Por lo demás, el comportamiento de la ecuación es muy similar a la de van der Waals. Con lo anterior las ecuaciones 10.23 y 10.25 se pueden escribir de la forma:

$$P_r = \frac{3T_r}{(v_r - c)} - \frac{1}{cv_r(v_r + c)T_r^{1/2}} = \frac{3T_r}{(v_r - c)} + \frac{1}{c^2T_r^{1/2}} \left( \frac{1}{v_r + c} - \frac{1}{v_r} \right)$$

$$P_{envolvente} = \frac{1}{3c^2} \frac{(2v_r + c)^2(v_r - c)^3}{v_r^4(v_r + c)^4} - \frac{3v_r(v_r + c)}{(2v_r + c)(v_r - c)^2}$$

### 10.4.3. Redlich-Kwong como ecuación virial

La ecuación de Redlich-Kwong se puede expresar en la forma:

$$\frac{Pv}{RT} = Z(v, T) = \frac{v}{v - b} - \frac{aT^{-3/2}}{v + b}$$

Por una parte es una ecuación de factor de compresibilidad expresado en términos de la temperatura y el volumen molar. Por otra parte, al ser  $v > b$ , se puede expandir en serie de potencias de  $1/v$ :

$$\begin{aligned} \frac{Pv}{RT} &= \frac{1}{1 - b/v} - \frac{aT^{-3/2}}{v} \frac{1}{1 + b/v} \\ &= 1 + (b/v) + (b/v)^2 + (b/v)^3 + (b/c)^4 + \dots - \frac{aT^{-3/2}}{v} (1 - (b/v) + (b/v)^2 - (b/v)^3 + (b/v)^4 + \dots) \\ &= 1 + \frac{b + aT^{-3/2}}{v} + \frac{b^2 - abT^{-3/2}}{v^2} + \frac{b^3 + ab^2T^{-3/2}}{v^3} - \frac{b^4 - ab^3T^{-3/2}}{v^4} + \dots \end{aligned}$$

---

que es una expansión virial en  $1/v$ .

#### 10.4.4. Otras ecuaciones de estado con dos parámetros

**Ecuación de estado de Clausius**

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{T(v+c)^2} \quad (10.26)$$

**Ecuación de estado de Lorentz**

$$P = \frac{RT}{v^2}(v+b) - \frac{a}{v^2} \quad (10.27)$$

También es cualitativamente similar a las anteriores.

**Ecuación de estado de Dieterici**

$$P = \frac{RT}{v-b} \exp\left(-\frac{a}{vRT}\right) \quad (10.28)$$

En la literatura e internet puede encontrarse decenas de ecuaciones de estado propuestas, muchas de ellas para clases particulares de gases, por ejemplo: moléculas polares livianas, hidrocarburos, etc. La de Redlich-Kwong fue propuesta para moléculas aproximadamente esféricas y se ha hecho posteriormente correcciones por medio de un *factor de excentricidad* que permite mejorar los cálculos para algunos gases.

Una buena discusión sobre las ecuaciones de estado se encuentra en la referencia [Ecuaciones de estado](#).

### 10.5. Procesos politrópicos

Se trata de procesos en que la relación entre la presión y el volumen está dada por una expresión de la forma:

$$PV^n = \text{constante} \quad (10.29)$$

Ya se ha trabajado con algunos de estos procesos, que corresponden a valores particulares de  $n$ :

- $n = 0$  corresponde a un proceso isobárico (para cualquier gas).
- Si  $n$  es grande se puede reescribir  $P^{1/n}V = \text{constante}$  que en el límite  $n \rightarrow \infty$  corresponde a un proceso isocórico (cualquier gas).
- En el caso de un gas ideal, el valor  $n = 1$  representa una isoterma  $PV = \nu RT$ .
- Nuevamente en el caso del gas ideal, el caso  $n = \gamma$ , donde  $\gamma$  es el coeficiente adiabático, representa un proceso adiabático.

- Un valor de  $n$  comprendido entre los dos casos anteriores, es decir,  $1 < n < \gamma$  se puede usar para modelar la compresión de un gas en un cilindro, considerando que el proceso no es completamente adiabático, puesto que hay alguna fuga térmica hacia las paredes del cilindro, pero no tanta como para que el proceso sea isotérmico.

Estos procesos se representan en la figura 10.5.

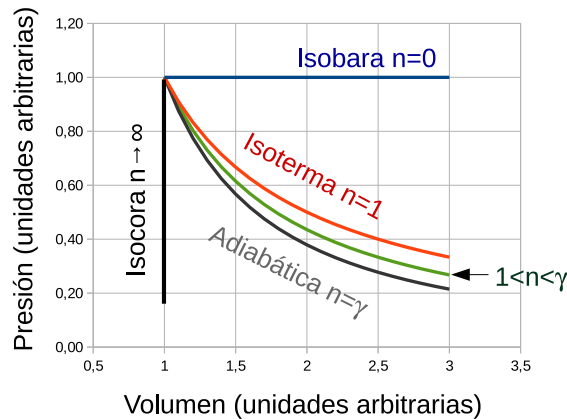


Figura 10.5: *Diferentes procesos politrópicos.*

## 10.6. Expansión libre o de Joule

La expansión libre de un gas se ilustra en la figura 2.6. El problema original de Joule era determinar el cambio de temperatura del gas, lo que, conociendo la ecuación de estado, se puede deducir calculando el coeficiente de Joule  $\mu_J = \frac{1}{c_V} \left[ \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right]$  (ec. 9.41). Nótese que las ecuaciones de estado descritas aquí -hay otras- fueron concebidas para describir estados de equilibrio y no procesos fuera del equilibrio como la expansión de Joule, por lo que la predicción correcta relativo al calentamiento o enfriamiento del gas es una prueba de fuego para una ecuación de estado.

## 10.7. Proceso de Joule-Thomson

El proceso de Joule-Thomson puede denominarse, por contraposición a la expansión libre de Joule, una expansión forzada en flujo continuo. Un esquema del proceso se muestra en la figura 10.6. Una bomba comprime al gas hasta una presión  $P_2$ , el que es conducido a través de la tubería hacia un obstáculo, generalmente una estrangulación o un tabique poroso. El gas es forzado a pasar a otra zona a presión  $P_1 < P_2$  para ser luego comprimido por la bomba y reinyectado hacia la zona de alta presión.

## Tabique poroso o estrangulación

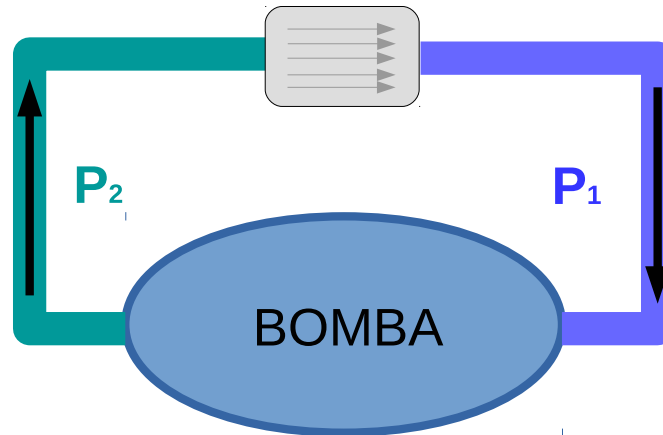


Figura 10.6: Esquema del proceso de Joule-Thomson.

El proceso funciona en flujo continuo y se ocupa a escala industrial para licuar gases. El problema es precisamente bajo qué condiciones el gas se enfría y cuánto. Para esto es conveniente realizar el análisis indicado en la figura 10.7. Se elige un *volumen de control* que es forzado a pasar a través del tabique. En la figura 10.7 se encuentra delimitado por dos émbolos imaginarios y térmicamente aislado, de modo que ocupa un volumen  $V_2$  antes de pasar por el tabique y  $V_1$  después.

### 10.7.1. Trabajo en el proceso de Joule-Thomson

El trabajo realizado sobre el gas se divide entre el realizado por el émbolo izquierdo y el derecho, de este modo  $W = W_{iz} + W_{der}$ :

$$\begin{aligned} W_{iz} &= - \int_{V_{inicial}}^{V_{final}} P_{iz} dV \quad \text{con } P_{iz} = P_2 \text{ constante} \\ W &= -P_2(V_{final} - V_{inicial}) \\ &= -P_2(0 - V_2) \\ &= P_2V_2 \end{aligned}$$



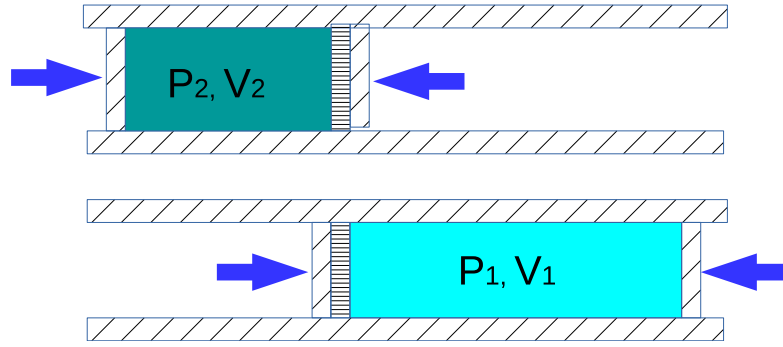


Figura 10.7: Proceso de Joule-Thomson: trabajo sobre un volumen de control.

El trabajo realizado sobre el gas por el lado derecho es:

$$\begin{aligned}
 W_{der} &= - \int_{V_{inicial}}^{V_{final}} P_{der} dV \quad \text{con } P_{der} = P_1 \text{ constante} \\
 W &= -P_1(V_{final} - V_{inicial}) \\
 &= -P_1(V_1 - 0) \\
 &= -P_1V_1
 \end{aligned}$$

Con esto, el trabajo total es  $W = P_2V_2 - P_1V_1$ . Puesto que el proceso es adiabático,  $Q = 0$  y la conservación de la energía se escribe, recordando que el estado final lleva ahora el subíndice 1:

$$\begin{aligned}
 E_1 - E_2 &= Q + W \\
 E_1 - E_2 &= P_2V_2 - P_1V_1 \\
 E_1 + P_1V_1 &= E_2 + P_2V_2 \\
 H_1 &= H_2
 \end{aligned}$$

Luego, la entalpía se conserva en el proceso de Joule-Thomson <sup>3</sup>.

### 10.7.2. Isentálpicas de un gas

De lo anterior se desprende que las entalpías del estado inicial y final del gas -ambos en el equilibrio- son iguales. Considerar el caso de un gas ideal, en el cual la energía es función de la temperatura solamente  $E = E(T)$  y  $PV = NkT$ , con lo que  $H = E(T) + NkT = H(T)$  es también una función de la temperatura solamente: si  $H$  permanece constante, la temperatura también, por lo que un gas ideal no se calentaría ni enfriaría en el proceso.

Lo anterior está lejos de lo que ocurre con los gases reales, que deben describirse de manera empírica. Los estados de igual entalpía pueden construirse dándose un estado

<sup>3</sup>No obstante, no es apropiado afirmar que el proceso es isentálpico, por cuanto la entalpía está definida para sistemas en equilibrio y el proceso ocurre fuera del equilibrio

inicial a alta presión  $P_o$  y temperatura  $T_o$ , para realizar luego la expansión contra diferentes presiones  $P_1, P_2, P_3...$  midiéndose experimentalmente las temperaturas del gas al lado derecho del tabique  $T_1, T_2, T_3...$ , lo que permite construir una curva isentálpica en el plano  $T - P$  ( $P$  es la abscisa y  $T$  la ordenada). El darse un segundo punto de partida diferente a presión  $P'_o$  y realizar subsecuentemente otra serie de expansiones permite generar una segunda curva isentálpica. Se encuentra que todos los gases tienen un comportamiento similar:

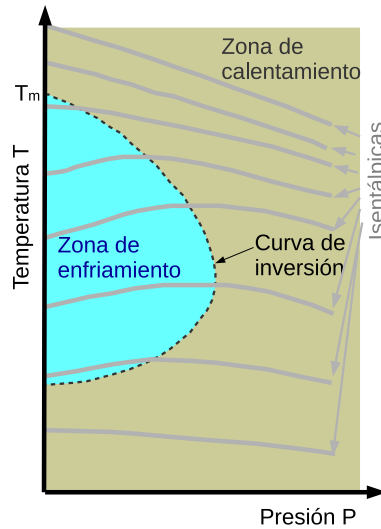


Figura 10.8: Curvas isentálpicas de un gas real.

- Existe una temperatura  $T_m$ , denominada temperatura de inversión máxima, por encima de las cuales las isentálpicas en el plano  $T - P$  son siempre decrecientes. Como la expansión se produce de mayor a menor presión, es decir, de derecha a izquierda a lo largo de una isentálpica, el gas se calienta.
- A temperaturas menores, la isentálpica es una curva creciente a baja presión para pasar luego a ser decreciente, teniendo por lo tanto un máximo. El lugar geométrico de los máximos se denomina *curva de inversión*.

Este comportamiento se ilustra en la figura 10.8 que muestra las isentálpicas en gris y la curva de inversión en línea punteada, siendo la zona encerrada por esta la zona en la cual la expansión de Joule-Thomson enfría el gas, por lo que se la denomina *zona de enfriamiento*; en todo el resto del plano el proceso produce un calentamiento.

### 10.7.3. Coeficiente de Joule-Thomson $\mu_{J-T}$

El comportamiento del gas durante el proceso, es decir, si se calienta o enfría frente a una variación de presión, está determinado por el cociente  $\Delta T/\Delta P|_{H=cte}$ , que representa la pendiente de la isentálpica, la que, al tomar el límite cuando  $\Delta P \rightarrow 0$  queda:

$$\mu_{J-T} = \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_H \quad (10.30)$$

Nótese que la zona de enfriamiento corresponde a una pendiente positiva de la isentálica y por lo tanto  $\mu_{J-T} > 0$ , mientras que en la zona de calentamiento las isentálicas son decrecientes y por lo tanto  $\mu_{J-T} < 0$ . La curva de inversión está determinada por la condición  $\mu_{J-T} = 0$ .

El coeficiente se puede expresar en forma más útil usando la relación cíclica 1.8:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H \left(\frac{\partial P}{\partial H}\right)_T \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = -1$$

Aquí se reconoce a la primera de las tres derivadas como el coeficiente  $\mu_{J-T} > 0$ , mientras que la tercera es la capacidad térmica a presión constante  $C_P$ <sup>4</sup>.

Pasando la derivada  $\left(\frac{\partial P}{\partial H}\right)_T$  al lado derecho y ocupando la regla para la derivada inversa 1.6 se obtiene

$$\mu_{J-T} = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = -\frac{1}{C_P} \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T$$

La derivada  $\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T$  se obtiene recordando la definición 9.26 de entalpía  $H = E + PV$ , de donde

$$\begin{aligned} dH &= (dE) + PdV + VdP \\ &= ([TdS] - Pd\mathcal{V}) + VdP + Pd\mathcal{V} \\ &= \left[ C_P dT - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP \right] + VdP \\ &= C_P dT + \left( V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \right) dP \\ &= \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP \end{aligned}$$

El término entre corchetes se reemplazó usando la segunda ecuación  $TdS$  9.37, mientras que la última línea es el diferencial de la entalpía expresada como función de la temperatura y la presión  $H(T, P)$ . Comparando término a término se concluye que:

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

lo que permite expresar el coeficiente de Joule-Thomson 10.30 en su forma final:

$$\mu_{J-T} = \frac{1}{C_P} \left[ T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V \right] \quad (10.31)$$

<sup>4</sup>Recordar que en procesos isobáricos  $Q_P = \Delta H_P$ . Como se define  $C_P = q_P/\Delta T$  queda  $C_P = \Delta H_P/\Delta T$  que al tomar el límite  $\Delta T \rightarrow 0$  conduce a  $C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$

Es fácil verificar que el coeficiente se anula para un gas ideal, mientras que para los gases reales debe determinarse experimentalmente. Existen abundantes fuentes de internet con valores de este coeficiente para los gases industriales más comunes, ver por ejemplo la base de datos [DDBST](#). Es de particular interés la curva de inversión, que es la región en que el coeficiente se anula y que puede obtenerse de la ecuación de estado del gas y que se puede expresar como  $T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = V$ .

**Gas de van der Waals** Para determinar la curva de inversión del gas de van der Waals conviene poner la ec.(10.6) en la forma siguiente, que permite derivar más fácilmente para obtener  $\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = V$ .

$$P(v - b) = TR - a \frac{v - b}{v^2} = RT - \frac{a}{v} + \frac{ab}{v^2}$$

$$P \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_P = R + \left( \frac{a}{v^2} - \frac{2ab}{v^3} \right) \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_P$$

$$\left( P - \frac{a}{v^2} + \frac{2ab}{v^3} \right) \left[ T \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \right] = RT$$

La acurva de inversión  $\mu_{J-T}=0$  se puede expresar como  $1/v = 1/T \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_P$ , lo que conduce a:

$$\frac{\left( P - \frac{a}{v^2} + \frac{2ab}{v^3} \right)}{RT} = \frac{1}{v}$$

$$\left( P - \frac{a}{v^2} + \frac{2ab}{v^3} \right) = \frac{RT}{v}$$

A fin de construir la curva de inversión en el plano  $T - P$  sería necesario eliminar el volumen molar  $v$  entre esta ecuación y la ec.(10.6) para obtener una relación entre  $P$  y  $T$ , lo que es posible pero engorroso. Es más fácil proceder de forma paramétrica:

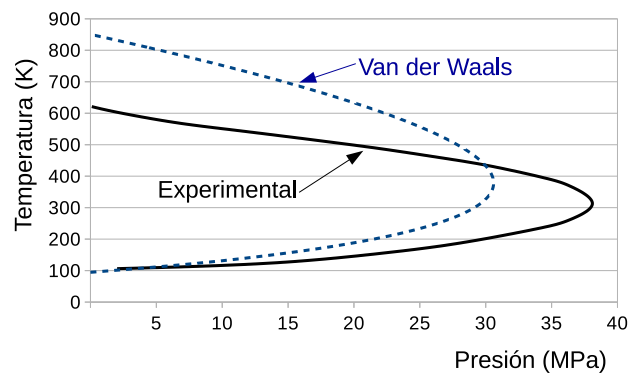


Figura 10.9: Curva de inversión para el nitrógeno. Línea negra continua: construida sobre datos experimentales; línea azul segmentada: predicción usando la ec. de van der Waals.

- 
- Eliminar la presión entre la ecuación anterior y la ec.(10.6), lo que conduce a

$$T = \frac{2a(v - b)^2}{Rbv^2} \quad (10.32)$$

- Darse un valor de  $v$  para calcular  $T$
- Usar estos valores de  $v$  y  $T$  en la ec.(10.6) para calcular  $P$
- Graficar los valores de  $P$  en función de  $T$  o al revés.

La figura 10.9 muestra en negro la curva de inversión del nitrógeno, construida usando los datos de la base DDBST. La línea azul segmentada corresponde a la curva de inversión calculada usando la ecuación de van der Waals y el procedimiento antes descrito. Se observa que la ec. de van der Waals describe cualitativamente la curva y por lo tanto el proceso Joule-Thomson, pero cuantitativamente se aleja mucho de los valores correctos.

Lo anterior no es exclusivo del caso del nitrógeno. Es posible calcular la temperatura de inversión máxima según van der Waals- que corresponde a presión cero- para cualquier gas, notando que esta condición ocurre en el límite  $v \rightarrow \infty$ . En ese caso la ec.(10.32) conduce a

$$T_m = 2a/bR = 27T_c/4 = 6,75T_c$$

donde esta forma se obtiene usando las expresiones para  $a$  y  $b$  como función de la temperatura y presión críticas de las ecs. (10.9) y (10.10). Esto generalmente conduce a una sobreestimación de la temperatura de inversión máxima.



# Capítulo 11

## Máquinas y Rendimiento

Este capítulo aplica la primera y segunda leyes para establecer que las máquinas térmicas tienen un rendimiento acotado por motivos físicos y explora el caso de máquinas no térmicas.

### 11.1. Antecedentes históricos

#### 11.1.1. Antigüedad

En la antigüedad se conocieron artilugios mecánicos basados fundamentalmente en aplicaciones de poleas y palancas, pero desprovistas de la *automatización* que implícitamente se asume forma parte de la operación de una máquina. Existen excepciones anecdóticas como la [turbina eolípila](#) de [Herón de Alejandría](#), que no tuvo aplicaciones prácticas conocidas.

Las necesidades bélicas establecieron la necesidad de fabricar máquinas que extendieran las capacidades mecánicas humanas y animales, como ocurrió con las catapultas. Es interesante la mención de maquinarias de guerra dada por Polibio,<sup>1</sup> aludiendo al sitio de Siracusa durante la segunda guerra púnica: *Había también otras máquinas contra los que atacaban, las cuales, bien que los enemigos estuviesen cubiertos con sus escudos y seguros de ser ofendidos de los tiros que se disparaban desde la muralla, no obstante, arrojaban peñascos tan desmesurados, que hacían huir de la proa a los combatientes. Al mismo tiempo dejaban caer una mano de hierro atada a una cadena, con la cual aquel que gobernaba la máquina, luego que con la parte anterior de ésta había agarrado la proa del navío, bajaba la posterior por dentro de la muralla. Una vez levantada la proa, y puesto el buque perpendicular sobre la popa, quedaba inmóvil la parte anterior de la máquina; pero por medio de cierta polea se aflojaba la mano de hierro y la cadena, con lo cual unos navíos caían de costado, otros de espaldas, y la mayor parte, dejada caer la proa desde lo alto, eran sumergidos y echados a pique. Tanto y tan admirable es el poder que tiene en ciertos lances un solo hombre y un solo arte empleado a propósito. Sáquese un solo viejo de Siracusa; con tantas fuerzas de mar y tierra, al momento se hubieran apoderado de la*

---

<sup>1</sup>Polibio de Megápolis (siglo II A.C.), contemporáneo de la tercera guerra púnica y testigo presencial de la destrucción de Cartago, *Historia Universal*, libro octavo, párrafo 8

---

*ciudad los romanos; pero estando dentro, ni aún tentar osaban el ataque, a lo menos del modo que Arquímedes pudiese prohibirlo...*

Como es sabido, las máquinas no fueron suficientes: finalmente los romanos ingresaron a Siracusa y mataron a Arquímedes.

Es notable que en la antigüedad clásica fue posible construir instrumentos sofisticados como el [mecanismo de Anticitera](#), que actualmente se describiría como un computador analógico, mecánico, no programable, puesto que cumplía una única función, básicamente determinar las fechas de los eclipses y posiciones del sol y planetas, tecnología posteriormente desaparecida.

Sin perjuicio de lo anterior, sí se desarrollaron mecanismos para aprovechar la energía del agua corriente, usada para activar las ruedas de los molinos, para lo que posteriormente se usó el viento. El agua fue usada ya durante la época de los romanos para mover molinos de agua, y hubo invenciones y mejoras importantes durante la edad media que condujeron a la fabricación de molinos de viento que se adaptaban automáticamente según la dirección del mismo. Ya se trata de máquinas propiamente tales según el sentido que se les da en este curso.

### 11.1.2. Época preindustrial

En 1678-1682 Hautefeuille, Huygens y otros especularon con un motor impulsado por pólvora, posiblemente a sabiendas de su carencia de interés práctico al ser muy difícil operarlo en un ciclo.

Aparentemente el desarrollo de las máquinas como se las entiende ahora se vio estimulado por un propósito específico: la extracción del agua desde las minas de carbón. En 1663 el inglés Edward Somerset obtuvo del parlamento el monopolio por 99 años para una bomba de agua. El también inglés Thomas Savery (1650-1715) desarrolló y patentó una bomba de agua sin partes móviles fuera de las válvulas (1698), que permitía bombear el agua. Su contemporáneo, el francés Dionisio Papin (1647-1712) inventó la olla a presión y sugirió una máquina de vapor con un pistón, que no resultó aun de utilidad práctica.

### 11.1.3. La máquina de Thomas Newcomen

Aunque antecede en mucho al inicio de la revolución industrial, la máquina de Newcomen (1664-1729) merece una discusión aparte por haber sido la primera máquina de vapor automática (1712) que fue utilizada en aplicaciones prácticas.

La figura [11.1](#) representa un esquema de la máquina. La caldera genera vapor de agua (en rojo) que en la primera etapa de operación se introduce en la cámara de trabajo (en blanco, a la izquierda). El vapor llena la cámara mientras que el émbolo sube debido al contrapeso del lado derecho. Terminada la carrera hacia arriba del pistón, se cierra la válvula que comunica la caldera con el cilindro de trabajo y se inyecta un chorro de agua fría (azul claro) por la válvula del extremo izquierdo inferior.

La última acción induce la condensación del vapor y la presión atmosférica empuja el pistón hacia abajo, realizando trabajo mecánico que se utiliza para levantar el contrapeso del lado izquierdo.



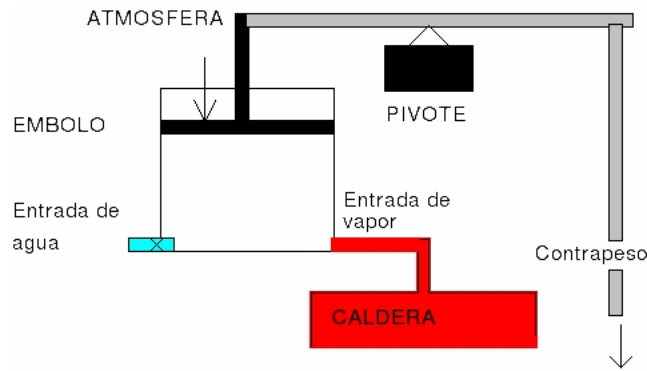


Figura 11.1: Esquema de la máquina de Newcomen

La máquina era muy ineficiente, pero robusta, y se informa que algunas estuvieron en funcionamiento durante muchos años. Se estima que se construyeron más de cien unidades.

Es pertinente destacar que la máquina no usaba la presión del vapor para mover el émbolo, sino solamente la de la atmósfera, por lo que se la denomina *máquina atmosférica*. Existen [animaciones](#) que muestran el funcionamiento de la máquina.

#### 11.1.4. La máquina de vapor de Watt

Se acepta que la revolución industrial se inició luego de la introducción de la máquina de vapor del escocés James Watt (1736-1819). Watt trabajó sobre el modelo de Newcomen, notando que se desperdiciaba mucha energía al calentar y enfriar sucesivamente el cilindro de trabajo. En 1769 patenta su máquina de vapor, que presenta dos ventajas adicionales sobre la de Newcomen. La primera es la de colocar el condensador fuera del cilindro de trabajo, la segunda introducir la máquina de doble efecto. Además, usa la presión de vapor en lugar de la atmosférica para impulsar el émbolo del cilindro de trabajo.

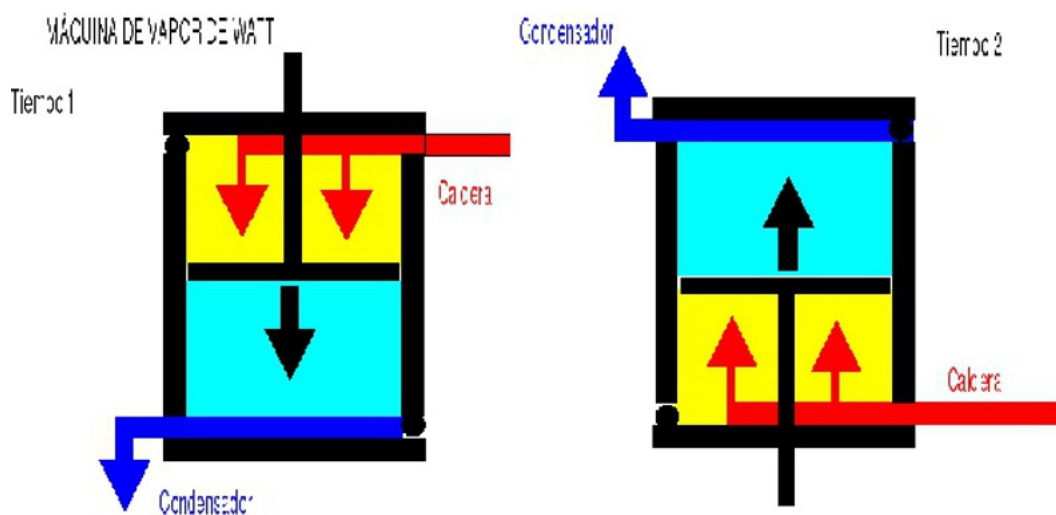


Figura 11.2: Esquema de la máquina de doble efecto de James Watt

---

La figura 11.2 muestra el esquema de operación. En el tiempo 1, el vapor proveniente de una caldera a presión ingresa al cilindro de trabajo a través de la válvula superior derecha, abierta, mientras que el vapor del tiempo anterior es expulsado hacia el condensador. Al terminar la carrera del pistón, se invierte el funcionamiento de las válvulas, de modo que el vapor ingresa a la cámara inferior expulsando el vapor del tiempo 1 hacia el condensador. De este modo la máquina realiza trabajo en ambas carreras del pistón. La máquina fue además adaptada para convertir el movimiento lineal en circular, permitiendo aplicaciones muy diferentes a la del bombeo de agua en una mina. El vínculo conduce a una [animación](#).

## Sadi Carnot

En 1824 se publica, en seiscientos ejemplares, el trabajo del ingeniero militar francés Sadi Carnot titulado: *Reflexiones sobre la fuerza motriz del fuego y de las máquinas apropiadas para desarrollarla*, que establece una cota al rendimiento de las máquinas térmicas y sienta las bases de la termodinámica. Carnot dice: *Es sabido que el calor puede producir movimiento. No hay ninguna duda de que posee una gran fuerza motriz, en estos días en que la máquina de vapor es tan conocida...* Carnot murió prematuramente y su trabajo fue temporalmente olvidado, hasta que su importancia fue reconocida por Clapeyron, quien reprodujo las ideas principales en 1834.

## 11.2. Rendimiento de las máquinas térmicas

En esta sección se considerará solamente máquinas cíclicas, lo que significa que operan en un ciclo y por lo tanto el estado final de la máquina (el sistema) es igual al inicial. Eso no significa que los estados inicial y final del medio lo sean y, en general, no lo son. Es esencial tener presente entonces que para un ciclo se cumple

$$\Delta E_{sistema} = 0 \quad (11.1)$$

$$\Delta S_{sistema} = 0 \quad (11.2)$$

donde ambas igualdades se cumplen independientemente de que el proceso experimentado por la máquina sea reversible o irreversible. En el último caso la entropía final del medio no será igual a la inicial.

Una segunda consideración es que, al considerarse un motor (un caso particular de máquina) el interés práctico está en el trabajo  $W'$  realizado por el sistema sobre el medio, que según la convención de estos apuntes satisface  $W' = -W$ .

### 11.2.1. El enunciado de Kelvin-Plank

La discusión sobre la *conversión de calor en trabajo o viceversa* es antigua. Aquí se coloca en cursiva por cuanto actualmente se sabe que, al tratarse el calor y el trabajo de transferencias de energía no son variables extensivas (ni variables de estado, siquiera) y se podría discutir la rigurosidad de la afirmación. Actualmente se sabe que el posible realizar trabajo mecánico de modo que el efecto sea arbitrariamente próximo a un calentamiento

asociado al calor -en el fondo es el experimento de Joule. Fue más lento comprender que un flujo térmico (calor) no puede usarse para realizar *la misma* cantidad de trabajo, lo que constituye una de las primeras limitaciones establecidas por la termodinámica.

Se analizará ahora la siguiente proposición: no es posible “convertir íntegramente el calor en trabajo mecánico” o “no es posible una máquina térmica cíclica que interactúe con una sola fuente térmica”.

Considerar el esquema de la figura 11.3, en que se supone que es posible extraer energía térmicamente -calor  $Q_2$ - de la fuente térmica a temperatura  $T_2$  y usarlo íntegramente para realizar trabajo  $W' = -W > 0$  sobre el medio. La conservación de energía, ec. 11.1 indica que:

$$Q_2 + W = 0 \quad (11.3)$$

$$W' = -W = Q_2 \quad (11.4)$$

Puesto que se trata de un motor, debe ser  $W' > 0$  y, por lo tanto,  $Q_2 > 0$ . El subíndice 2, que aquí parece estar de más, se coloca porque más adelante se requerirá de dos fuentes térmicas.

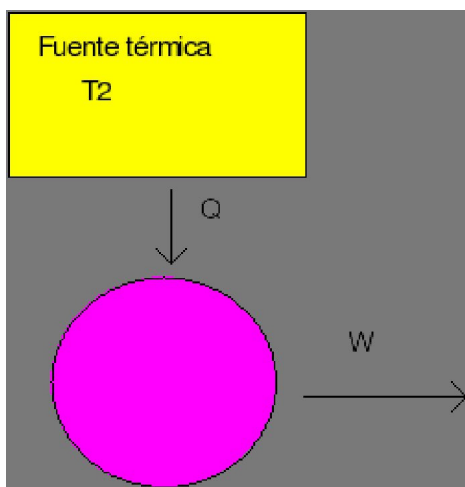


Figura 11.3: Esquema de una máquina térmica imposible. Las flechas señalan la dirección real del flujo de energía si la máquina actúa como un motor, es decir, realiza trabajo sobre el medio

Si la operación cíclica de la máquina fuera *reversible* no existiría creación de entropía, sino solamente transferencia. La entropía transferida por la fuente caliente a la máquina en un ciclo está dada por  $\Delta S_{sistema} = Q_2/T_2$ . Si el ciclo es irreversible, como ocurre en el mundo real, se generará entropía dentro de la máquina en cada ciclo, que se denota por:

$$\Delta S_{irr} \geq 0 \quad (11.5)$$

expresión necesariamente no negativa como consecuencia de la segunda ley: la entropía se puede crear pero no aniquilar. Entonces la variación de entropía en un ciclo debe ser la

---

suma de las entropías recibidas de las fuentes térmicas (una en este caso) más la entropía creada, es decir:

$$\Delta S_{ciclo} = Q_2/T_2 + \Delta S_{irr} = 0 \quad (11.6)$$

donde se igualó a cero por tratarse de la variación de una función de estado en un ciclo (ec. 11.2). Puesto que  $\Delta S_{irr}$  es no negativa, y la temperatura positiva, se desprende que  $Q_2$  *no puede ser positivo* por lo tanto la fuente térmica no le puede entregar energía a la máquina en un proceso cíclico, por lo que la esta *no puede funcionar como un motor*. El problema radica en que la máquina requiere de otra fuente, necesariamente a menor temperatura, para ceder entropía en el ciclo y poder así satisfacer la condición de la ec. 11.2.

Por el contrario, sí es posible operar el sistema a la inversa, es decir si  $W' < 0$  y por lo tanto  $W > 0$  y  $Q_2 < 0$ , siempre que el proceso sea irreversible. De las ecs. (11.4 y 11.6) se deduce que:

$$\Delta S_{irr} = W/T_2$$

Se concluye que la “conversión de trabajo en calor”, llamada a veces “destrucción del trabajo útil”, es un proceso irreversible.

Si se piensa que el trabajo no es mecánico, sino eléctrico, la máquina descrita aquí es una estufa eléctrica. Se concluye que no se puede *convertir calor en trabajo*, pero sí al revés. Esta expresión se ha utilizado como enunciado alternativo de la segunda ley de la termodinámica en los siguientes términos:

*Es imposible la existencia de una máquina que solamente absorba calor y produzca trabajo* o, equivalentemente, *no es posible un proceso cíclico cuyo único resultado sea la extracción de calor de una única fuente y la realización de una cantidad equivalente de trabajo*. Ambas son versiones del enunciado de Kelvin-Plank de la segunda ley.

Una forma alternativa, basada en la descripción estadística de la materia usada en estos apuntes es: *es improbable (en la práctica, imposible) que el movimiento aleatorio de los átomos se organice espontáneamente de modo de generar un desplazamiento macroscópico como único efecto*.

### 11.2.2. La máquina de Carnot

De lo descrito en el párrafo anterior se desprende que, para cumplir con la variación nula de entropía en un ciclo, si la máquina recibe entropía de una fuente debe ceder dicha entropía a otra fuente a diferente temperatura, lo que se representa por el esquema de la figura 11.4. En este caso las ecuaciones 11.1 y 11.2 se escriben

$$\Delta E_{sistema} = Q_1 + Q_2 + W = 0 \quad (11.7)$$

$$\Delta S_{sistema} = Q_1/T_1 + Q_2/T_2 + \Delta S_{irr} = 0 \quad (11.8)$$

donde:

1.  $Q_1/T_1$  es la entropía transferida a la máquina desde la fuente 1 a temperatura  $T_1$  <sup>2</sup>
2.  $Q_2/T_2$  es la entropía transferida a la máquina desde la fuente 2 a temperatura  $T_2$  y
3.  $\Delta S_{irr}$  es la entropía generada en el interior de la máquina, todo durante un ciclo de operación.

La última es necesariamente no negativa, conforme a la segunda ley, mientras que las dos primeras dependen, como se verá, del modo de operación de la máquina.

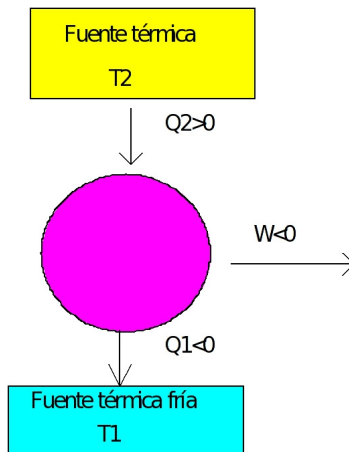


Figura 11.4: Esquema de una máquina térmica operando entre dos fuentes

Al operarse la máquina como un motor se impone que la fuente caliente 2 entregue energía térmicamente a la máquina, es decir,  $Q_2 > 0$ . El balance de entropía de la ec. (11.8) indica que  $Q_1$  debe ser necesariamente negativo, de donde se desprende que:

1. Al ser  $Q_1/T_1 < 0$ , la máquina necesariamente debe ceder una parte de la energía  $Q_2$  recibida de la fuente caliente a la fuente fría.
2. La máquina térmica no puede convertir 100 %  $Q_2$  en trabajo.
3. La máquina no puede funcionar sin fuente fría.
4. Lo anterior es válido incluso en el límite reversible en que  $\Delta S_{irr} = 0$
5. Se puede despejar  $Q_1 = -(Q_2 T_1/T_2 + T_1 \Delta S_{irr})$ . El término entre paréntesis representa la energía “malgastada” por tener que descargarse a la fuente fría.
6. Mientras más irreversible el funcionamiento de la máquina, más entropía se genera, es decir, mayor es el término  $\Delta S_{irr}$  y más energía se malgasta.
7. Mientras mayor la temperatura de la fuente caliente, mejor se puede aprovechar la energía. El límite práctico está impuesto por la resistencia de los materiales empleados en la construcción y operación de la máquina y la propia fuente.

<sup>2</sup>Al ser  $Q_1$  negativo, el sentido *real* del flujo de entropía es desde la máquina hacia la fuente fría

8. Mientras más baja la temperatura de la fuente fría, mejor se puede aprovechar la energía. El límite teórico es  $T_1 \rightarrow 0$  K (posiblemente  $T \approx 2,7K$  temperatura de fondo del universo). El límite práctico es mucho más alto, la temperatura del aire o del agua de refrigeración, cercana a los  $300K$ .

### 11.2.3. Rendimiento de la máquina de Carnot

Considerar ahora el balance de energía de la ec.(11.7):  $Q_1 + Q_2 + W = 0$ , de donde se desprende que el trabajo  $W' = -W$  realizado por el sistema sobre el medio, llamado también trabajo útil, está dado por

$$W' = Q_1 + Q_2 \quad (11.9)$$

Puesto que  $Q_1$  es menor que cero,  $W' < Q_2$ . La máquina óptima es aquella que, dado  $Q_2$ , maximiza  $W'$ .

**Rendimiento  $\eta$**  Se entiende como rendimiento, en términos generales, una relación beneficio/costo, lo que en este caso puede escribirse de la forma

$$\eta = \frac{\text{Lo que obtenemos}}{\text{Lo que ponemos (lo que tuvimos que pagar)}} = \frac{\text{beneficio}}{\text{costo}} \quad (11.10)$$

En este caso lo que se tuvo que pagar fue el calor  $Q_2$  de la fuente caliente, no así el calor  $Q_1$ , que en este lenguaje es parte de lo que ya se pagó pero no se aprovechó. En cuanto al denominador, es el trabajo neto realizado por el sistema sobre el medio  $W'$ , luego:

$$\eta_{real} = \frac{W'}{Q_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2} - \frac{T_1 \Delta S_{irr}}{Q_2} < 1 \quad (11.11)$$

Expresión denominada rendimiento real o *rendimiento de Carnot generalizado*. Si se toma el límite (físicamente inalcanzable) de operación reversible ( $\Delta S_{irr} = 0$ ), la expresión se reduce a:

$$\eta_{real} < \eta_{Carnot} = 1 - \frac{T_1}{T_2} < 1 \quad (11.12)$$

donde la expresión:

$$\eta_{Carnot} = 1 - \frac{T_1}{T_2} \quad (11.13)$$

se denomina *rendimiento de Carnot*.

#### Observaciones

1. El rendimiento de Carnot *solo depende de las temperaturas  $T_1$  y  $T_2$*  de las fuentes térmicas, no del modo de operación, diseño, materiales u otras propiedades de la máquina. Se trata por lo tanto de un límite físico: ninguna máquina térmica cíclica, independientemente de cómo sea construida, puede superar, ni, según la ec.(11.11), siquiera igualar al rendimiento de Carnot.

- 
2. A modo de ejemplo, la máquina de Watt operaba con vapor a alrededor de  $110\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $383\text{ K}$ ) y condensaba a  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $323\text{ K}$ ). Entonces, su rendimiento de Carnot era  $\eta_{Carnot} = 1 - 323/383 = 0,16$ . En condiciones reversibles la máquina aprovecharía solo el 16 % de la energía obtenida de la fuente caliente para realizar trabajo, el 84 % restante se descarga al medio. El rendimiento real es muy inferior y más adelante podrá ser estimado del orden de 8 % a potencia máxima.
  3. Las máquinas actuales ocupan vapor sobrecalentado, si se supone  $T_2 = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $T_1 = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$  queda  $\eta_{Carnot} = 1 - 293/573 = 0,49$ . Nuevamente, una estimación del rendimiento a potencia máxima daría un valor del orden del 28 % solamente.
  4. El rendimiento de Carnot no tiene carácter predictivo, solamente se puede usar para establecer que una máquina no lo puede alcanzar.
  5. El límite inferior del rendimiento real en la ec. (11.11) se obtiene si  $\eta_{real} = 0$ , en cuyo caso la entropía generada en un ciclo se puede despejar como

$$\Delta S_{irr} = \frac{Q_2}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} \quad (11.14)$$

Este resultado se interpreta fácilmente acudiendo a la figura 11.5, en que las dos fuentes térmicas están conectadas a través de una barra térmicamente conductora, sistema que no se encuentra en equilibrio. Si se supone que la barra es larga, se puede aceptar que existe equilibrio térmico *local* y que la temperatura varía continuamente desde la fuente caliente a la fría. Puesto que ahora no se realiza trabajo alguno, los calores están relacionados por  $Q_1 + Q_2 = 0$ , según la ec. (11.7).

- a) Desde el punto de vista de la barra, su propia variación de entropía en un ciclo es nula, porque está siempre en el mismo estado.
- b) Desde el punto de vista de la fuente térmica a  $T_2$ , esta cede calor al sistema (barra) y el calor que ingresa a la barra es  $-Q_2$ , por lo que su entropía se incrementa (disminuye) en  $\Delta S_2 = -Q_2/T_2$ .
- c) Desde el punto de vista de la fuente térmica a  $T_1$ , esta recibe calor  $Q_2$  desde el sistema (barra), por lo que su entropía se incrementa (aumenta) en  $\Delta S_1 = Q_2/T_1$ .
- d) Luego, el incremento de entropía del universo local por ciclo es  $Q_2/T_1 - Q_2/T_2$ , que corresponde al miembro derecho de la ec.(11.14).

Se concluye que el rendimiento nulo se obtiene al cortocircuitar las dos fuentes sin realizar trabajo, en cuyo caso solamente se crea entropía. Puesto que la energía del universo es constante, se justifica decir que este proceso *degrada* la energía y que la barra actúa como un generador de entropía.

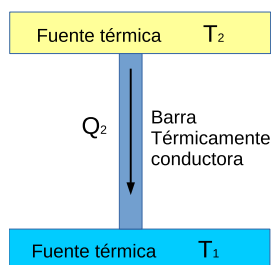


Figura 11.5: Esquema de un “generador de entropía”. La barra simplemente conecta las dos fuentes, descargando energía de la caliente a la fría, sin realizar trabajo alguno.

La energía suministrada por la fuente térmica se aprovecha mejor, es decir, la máquina tiene un rendimiento más elevado, cuanto menos entropía se genera en un ciclo de operación. Esto significa que la máquina debe funcionar lo menos irreversiblemente posible, evitando en lo posible los procesos “violentos”: aceleraciones bruscas, grandes gradientes de temperatura, etc. No obstante, desde el punto de vista práctico interesa que la máquina funcione a alta potencia, lo que la obliga a funcionar a alta velocidad y muy lejos del equilibrio, generando entropía. Las máquinas reales se deben diseñar para operar a medio camino entre los extremos, tratando de que su rendimiento sea lo mejor (o menos malo) posible mientras están entregando potencia.

Es interesante reproducir las palabras del propio Carnot:

*La condición necesaria para el trabajo máximo es que en los cuerpos empleados para realizar la fuerza motriz del calor no ocurran cambios de temperatura que no se deban al cambio de volumen. Recíprocamente, cada vez que esta condición se satisfaga se obtendrá el máximo. Este principio no debe perderse de vista en la construcción de una máquina térmica, es su base fundamental. Si no se la puede cumplir estrictamente, al menos se tratará de apartarse lo menos posible del mismo.*

En términos más modernos, la máquina debe operar con los mínimos gradientes de temperatura, de modo que las variaciones de temperatura se deban únicamente a la expansión, lo que se cumplirá mejor en las máquinas que funcionen con expansiones (y compresiones) lentas, de modo que la temperatura interna sea tan homogénea como resulte posible. Precisamente esta operación lenta aproxima la operación reversible en que no se genera entropía. Aunque Carnot no dio una expresión cuantitativa, más adelante afirma:

*La fuerza motriz del calor es independiente del agente empleado para realizarla; su cantidad está fijada únicamente por las temperaturas de los cuerpos entre los cuales se efectúa, finalmente, la transferencia de “calórico”. Carnot en ese momento piensa que el calor es una magnitud extensiva, aunque parece haber corregido ese punto de vista posteriormente. De hecho estimó el factor de conversión de calorías a Joule en 3,7 (1cal=4,182 Joule).*



---

## 11.3. Máquinas frigoríficas

Se entiende por máquina frigorífica o refrigerador a aquella cuya función es “enfriar” una región del espacio, la fuente fría, que coincide con el interior del congelador del refrigerador doméstico. Enfriar significa extraer energía térmicamente, es decir, extraer energía a través de un flujo de entropía. Esta energía debe entregarse al medio, a mayor temperatura, que actúa como una fuente caliente. Finalmente, la experiencia indica que el proceso de extracción requiere realizar trabajo sobre la máquina; de hecho, en la cuenta de la luz a fin de mes, el refrigerador es uno de los electrodomésticos de mayor consumo.

Se desprende de lo anterior que una máquina frigorífica es una máquina térmica operando en el sentido inverso y que, por lo tanto, se describe con la misma figura 11.4, en la que ahora se invierten los sentidos reales de los flujos de energía. Del mismo modo, los balances de energía y entropía para un ciclo son exactamente los mismos descritos en las ecs. (11.7) y (11.8).

En este caso se impone  $Q_1 > 0$ , puesto que se extrae de la fuente fría y por lo tanto ingresa a la máquina con signo positivo. Luego, de la ec.(11.8) se desprende que

$$Q_2 = -Q_1 T_2/T_1 - T_2 \Delta S_{irr}$$

que es menor que cero.

Reemplazando en la expresión (11.7) se obtiene

$$W = Q_1(T_2/T_1 - 1) + T_2 \Delta S_{irr}$$

que es mayor que cero, por lo que el medio debe realizar trabajo sobre el sistema para “bombear” energía desde la fuente fría a la caliente.

La medida del buen o mal funcionamiento de la máquina se describe en términos de lo que cuesta extraer energía desde la fuente fría. Para evitar confusión con el rendimiento, se habla en este caso de eficiencia  $E$ , definida genéricamente del mismo modo que el rendimiento <sup>3</sup> en la ec.(11.10), donde ahora:

- Lo que se obtiene es la energía extraída desde la fuente fría  $Q_1$
- Lo que se tuvo que poner (y pagar) fue el trabajo realizado sobre la máquina,  $W$ .

Luego la eficiencia de máquina frigorífica está dada por:

$$E_{real} = \frac{Q_1}{W} = \frac{1}{T_2/T_1 - 1} - \left( \frac{T_2 \Delta S_{irr}}{W} \right) \frac{1}{T_2/T_1 - 1} \quad (11.15)$$

$$E_{Carnot} = \frac{1}{T_2/T_1 - 1} \quad (11.16)$$

donde, del mismo modo que en el rendimiento, la eficiencia de Carnot es el inalcanzable límite reversible de la eficiencia real. En el caso de un refrigerador doméstico de tres

---

<sup>3</sup>En la literatura anglosajona se ocupa la expresión “efficiency” para referirse indistintamente a un motor o a un refrigerador, dependiendo del contexto. En castellano, por el contrario, se habla de rendimiento para referirse al motor y de eficiencia solamente para el refrigerador, convención adoptada en estos apuntes para evitar ambigüedades

---

estrellas (lo que significa que el compartimiento del congelador está a  $-18^\circ\text{C}$ ) y suponiendo temperatura ambiente de  $25^\circ\text{C}$  se obtiene  $E_{Carnot} = 1/(298/255 - 1) = 1/(1,17 - 1) = 1/0,17 = 6$ . Como muestra el ejemplo, las eficiencias reales pueden ser mayores que la unidad, lo que significa que no cuesta mucho trabajo extraer energía cuando las fuentes fría y caliente están a temperaturas parecidas. Desde luego, las eficiencias reales son sensiblemente menores que la de Carnot.

Es conveniente notar que la eficiencia:

1. Se hace menor a medida que crece la temperatura de la fuente caliente.
2. Se hace cada vez más menor a medida que decrece la temperatura de la fuente fría, lo que significa en la práctica que enfriar a temperaturas más bajas se hace cada vez más difícil.

Una máquina frigorífica puede usarse para *calentar* un recinto, en cuyo caso se habla de una bomba térmica. En este caso el usuario se encuentra dentro de la fuente caliente, que puede ser una habitación calefaccionada a  $20^\circ\text{C}$  en invierno, mientras que el exterior hace las veces de fuente fría. Esta función se usa en el aire acondicionado y es fácil mostrar que en este caso es posible disipar en el interior de una habitación más potencia que la consumida por la máquina. En efecto, el valor de interés para el usuario en la habitación es el de  $-Q_2$ , positivo desde el punto de vista de la fuente caliente. Usando la ec. (11.7)  $Q_1 + Q_2 + W = 0$  y la definición de eficiencia  $E = Q_1/W$  queda  $-Q_2 = W(1 + E)$ . Si el aparato consume una potencia de 1 kW y la eficiencia se supone igual a 3, se concluye que por kW consumido (cuenta de la luz) se disipa cuatro kW en la habitación, por lo que la bomba térmica es mucho más eficiente que un calefactor radiativo o convectivo.

Finalmente, los métodos más usados en la práctica para producir descensos de temperatura son:

1. Transición de fase líquido a vapor, es la que se usa en los refrigeradores domésticos utilizando compuestos orgánicos como medio de trabajo. Las plantas industriales usan amoníaco  $NH_3$ , más conveniente pero demasiado peligroso para uso doméstico.
2. Proceso de Joule-Thomson, siempre que el punto de partida esté por debajo de la temperatura de inversión.
3. En caso contrario, el gas se enfría primero por expansión adiabática hasta llegar por debajo de la temperatura de inversión.

Los laboratorios de investigación usan otras técnicas como refrigeración por dilución de isótopos de helio, enfriamiento por laser, etc., técnicas elaboradas y onerosas. La temperatura más baja a que se tiene acceso en la FCFM es 4,2 K usando helio líquido.

## 11.4. Ciclo de Carnot

El funcionamiento reversible de las máquinas térmicas y frigoríficas se puede describir por medio del ciclo de Carnot, que se recorre en el sentido negativo en el caso de un motor y positivo en el caso del refrigerador.

---

### 11.4.1. Ciclo de Carnot genérico

Se entiende por tal a la representación en el plano T-S, cuya forma no depende de la sustancia de trabajo o material que llena la máquina. Examinando la figura 11.4 se deduce que el ciclo está constituido por cuatro etapas:

1. Inicialmente la máquina ha descargado toda su energía a la fuente fría, encontrándose a temperatura  $T_1$ . La única forma de llevarla a la temperatura  $T_2$  sin interactuar con otras fuentes y, por lo tanto, sin intercambiar entropía con el medio, es por medio de un proceso de calentamiento adiabático, en general una compresión adiabática. A fin de representar el ciclo en el plano de los estados de equilibrio se impone que el proceso sea reversible, por lo que la sustancia de trabajo experimenta un calentamiento isentrópico.
2. Alcanzada la temperatura  $T_2$ , la fuente caliente cede energía  $Q_2$  a la máquina a temperatura constante  $T_2$ , de modo que la máquina incrementa su entropía a temperatura constante. Esto, por supuesto, es imposible, ya que la transferencia térmica requiere de una diferencia de temperatura. Es posible imaginar que la máquina se encuentra a una temperatura ligeramente inferior a la de la fuente para permitir dicho flujo, llegándose al límite reversible al disminuir progresivamente dicha diferencia, lo que conduce a un tiempo de carga indefinidamente largo. Se trata, por lo tanto, de un calentamiento isotérmico <sup>4</sup>
3. Una vez cargada la máquina con la energía  $Q_2$  proveniente de la fuente caliente, la máquina debe disminuir su temperatura sin intercambiar entropía con otras fuentes térmicas, por lo que se trata de un proceso adiabático, que al ser reversible es isentrópico. Es entonces un enfriamiento isentrópico hasta la temperatura  $T_1$ , en general una expansión.
4. Finalmete, para cerrar el ciclo, la máquina debe ceder la energía remanente ( $Q_1$ ) a la fuente fría en un proceso similar al segundo, un enfriamiento isotérmico hasta el estado inicial.

El proceso se representa en la figura 11.6

---

<sup>4</sup>Conviene recordar que la definición de sistema *más caliente* no se dio inicialmente en términos de la temperatura, sino del sistema que cede energía en la interacción térmica.

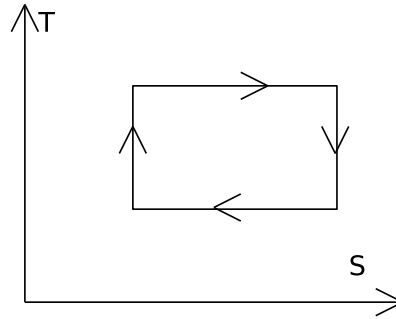


Figura 11.6: Ciclo de Carnot en el plano  $TS$ , que tiene la misma forma para cualquier sustancia de trabajo. En este caso las flechas indican el funcionamiento como máquina.

### 11.4.2. Ciclo de Carnot para un gas ideal

La realización del ciclo de Carnot genérico requiere del uso de algún medio físico particular. Puede suponerse que la máquina consiste en un cilindro de paredes adiabáticas, que pueden convertirse en diatérmicas cuando sea conveniente, provisto de un pistón ideal, y relleno con algún material que se denomina “sustancia de trabajo”.

La sustancia de trabajo puede ser un gas simple o mezcla, un sólido, un líquido, e incluso experimentar transiciones de fase durante la ejecución del ciclo. De este modo el ciclo representado en el plano  $P$ - $V$  o en otras representaciones que no sean la  $T$ - $S$  puede tener formas muy diferentes, todas, sin embargo, son un ciclo de Carnot.

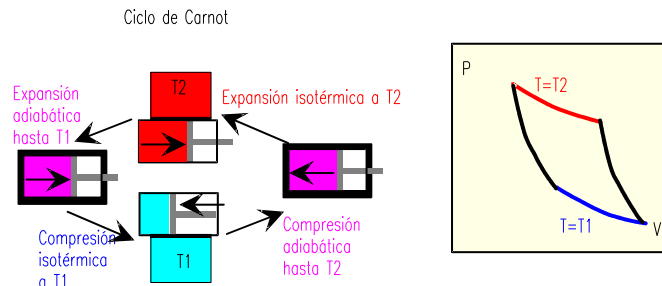


Figura 11.7: Ciclo de Carnot para un gas ideal. El lado izquierdo muestra las etapas y el derecho las representa en el plano  $PV$ .

Se considera aquí como ejemplo el ciclo correspondiente a un gas ideal con coeficiente adiabático 1,4 (gases diatómicos simples como el  $N_2$ ). El ciclo de Carnot de la figura no está a escala: el área real enlazada es mucho menor que la mostrada.

## 11.5. El modelo endorreversible

Como se comentó anteriormente, el funcionamiento de una máquina de Carnot es imposible, o al menos insoportablemente lento, puesto que no puede haber transferencia

térmica entre las fuentes y la máquina a menos que exista una diferencia de temperaturas. Este tema fue analizado ya hace años, proponiéndose una máquina térmica con las siguientes características:

1. La máquina toma energía  $Q_2$  desde la fuente caliente a una temperatura  $T'_2$  menor que la de la fuente caliente  $T_2$ .
2. La máquina cede energía  $Q_1$  hacia la fuente fría desde una temperatura  $T'_1$  mayor que la de la fuente fría  $T_1$ .
3. La máquina opera entre las temperaturas  $T'_1$  y  $T'_2$  de manera endorreversible, es decir, como una máquina de Carnot. Esto significa que no se genera entropía dentro de la máquina, sino solamente fuera de ella en los procesos de transferencia térmica.

La figura 11.8 presenta un esquema del modo de operación. Notar que, por construcción, el rendimiento de la máquina será

$$\eta_{\text{endorreversible}} = 1 - T'_1/T'_2 \quad (11.17)$$

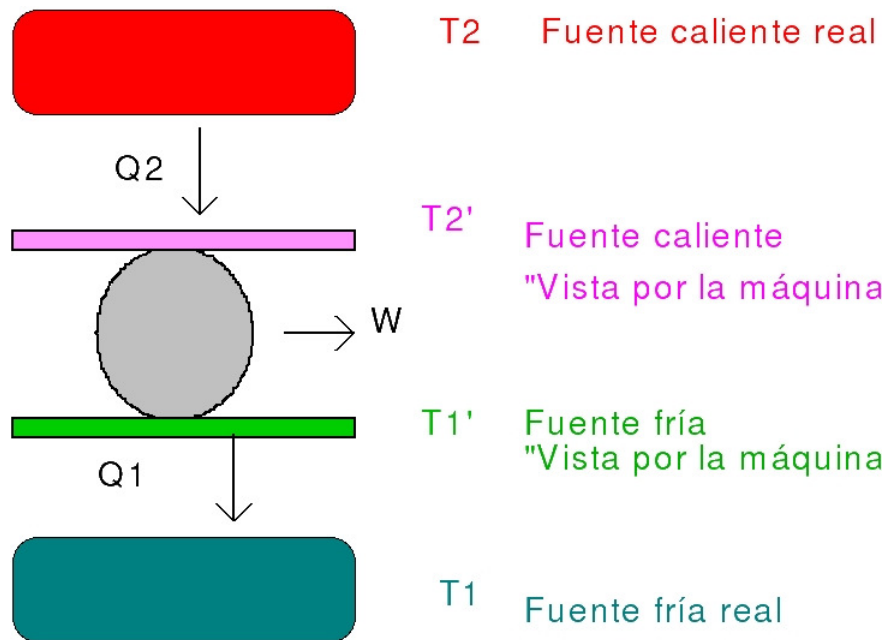


Figura 11.8: Esquema de la operación de una máquina endorreversible.

### 11.5.1. Transferencia térmica

Se supone que la transferencia térmica ocurre bajo condiciones en las cuales es válida la ley de Fourier para transferencia térmica, que afirma que la energía transferida térmicamente por unidad de tiempo es proporcional a la diferencia de temperatura. En este

---

caso se escribe:

$$\dot{Q}_2 = K(T_2 - T'_2) \quad (11.18)$$

$$\dot{Q}_1 = K(T_1 - T'_1) \quad (11.19)$$

### 11.5.2. Balance de entropía

Puesto que la máquina es endorreversible, no se genera entropía en su interior y el balance de entropía para un ciclo es:

$$\frac{Q_2}{T'_2} + \frac{Q_1}{T'_1} = 0 \quad (11.20)$$

que al derivar temporalmente queda:

$$\frac{\dot{Q}_2}{T'_2} + \frac{\dot{Q}_1}{T'_1} = 0 \quad (11.21)$$

Al reemplazar las expresiones según la ec.(11.19) y después de reordenar, se obtiene

$$\frac{T_1}{T'_1} + \frac{T_2}{T'_2} = 2 \quad (11.22)$$

lo que indica que las temperaturas intermedias  $T'_1$  y  $T'_2$  no son independientes entre si. Conviene definir la variable  $x$  como

$$x = \frac{T'_1}{T'_2} \quad \text{con} \quad \frac{T_1}{T_2} \leq x \leq 1 \quad (11.23)$$

siendo fácil verificar que los valores de  $x$  se encuentran en el intervalo indicado en la ec.(11.23).

Finalmente, al reemplazar  $x$  en las ecs (11.22) y (11.17) se obtiene:

$$T'_1 = \frac{1}{2}(T_1 + xT_2) \quad (11.24)$$

$$T'_2 = \frac{1}{2} \left( T_2 + \frac{T_1}{x} \right) \quad (11.25)$$

$$\eta_{\text{endorreversible}} = 1 - \frac{T'_1}{T'_2} \quad (11.26)$$

### 11.5.3. Balance de energía

Para un ciclo se cumple  $Q_1 + Q_2 + W = 0$ , siendo de interés el trabajo realizado sobre el medio  $W' = -W$ . Expresado en términos de la potencia:

$$\dot{W}' = \dot{Q}_1 + \dot{Q}_2 \quad (11.27)$$

que, usando las ecs. (11.19) y (11.25) lleva a:

$$\dot{W}'/K = \frac{1}{2}(T_1 + T_2) - \frac{1}{2} \left( \frac{T_1}{x} + xT_2 \right) \quad (11.28)$$

$$\eta_{\text{endoreversible}} = 1 - x \quad (11.29)$$

### 11.5.4. Rendimiento de Chambadal-Novikov-Curzon-Albhorn

Se tiene entonces la potencia y el rendimiento expresados en términos del parámetro  $x$ , dependencia que se muestra en el figura 11.9, para la que se tomó  $T_2 = 2T_1$ . Si  $x$  asume su valor mínimo,  $T_1/T_2$ , el rendimiento es el de Carnot, pero la potencia es nula. Luego, al aumentar  $x$ , disminuye progresivamente el rendimiento, pero la potencia aumenta hasta llegar a un máximo, luego del cual esta empieza a decaer hasta anularse si  $x = 1$ , condición en la cual la máquina no está sujeta a una diferencia de temperatura y por lo tanto no puede operar.

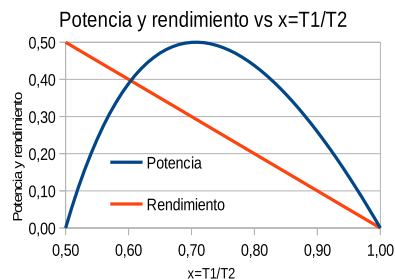


Figura 11.9: Potencia y rendimiento de una máquina endorreversible.

Hay dos casos límite cuyo estudio resulta ilustrativo:

1. Caso en que  $T'_1 = T'_2$ , con lo que que  $x = 1$ . En este caso la potencia en la ec. (11.28) se reduce a:

$$\dot{W}'/K = \frac{1}{2}(T_1 + T_2) - \frac{1}{2}(T_1 + T_2) = 0$$

con un rendimiento según la ec. (11.29)  $\eta = 0$ . Esta situación se explica porque simplemente ¡no hay máquina! Efectivamente coincide con la situación descrita en la figura 11.5, en la que la energía fluye (se desperdicia) directamente de la fuente caliente a la fría sin realizar trabajo alguno.

2. Caso  $T'_1 = T_1$  y  $T'_2 = T_2$ , con lo que  $x = T_1/T_2$ . En este caso:

- El rendimiento según la ec.(11.29) es  $\eta = 1 - T_1/T_2$
- La potencia, según la ec.(11.28) es:

$$\begin{aligned} \dot{W}'/K &= \frac{1}{2}(T_1 + T_2) - \frac{1}{2} \left( \frac{T_1}{x} + xT_2 \right) \quad x = \frac{T_1}{T_2} \\ &= \frac{1}{2}(T_1 + T_2) - \frac{1}{2} \left( \frac{T_1}{(T_1/T_2)} + (T_1/T_2)T_2 \right) \\ &= \frac{1}{2}(T_1 + T_2) - \frac{1}{2}(T_2 + T_1) = 0 \end{aligned}$$

Se recupera el límite de Carnot con rendimiento  $\eta = T_1/T_2$ , pero indicándose explícitamente que esto ocurre a potencia cero, como corresponde al funcionamiento reversible de la máquina de Carnot (la que, en realidad, no funciona).

Debe existir un valor de  $x$  en el intervalo  $T_1/T_2 < x < 1$  para el cual la potencia sea máxima. Al derivar la ec.(11.28) con respecto a  $x$  e igualar a cero se encuentra que el valor que maximiza la potencia es  $x = \sqrt{T_1/T_2}$ , con lo que finalmente la potencia máxima y el rendimiento a potencia máxima están dados por:

$$\dot{W}'_{max}/K = \frac{1}{2}(\sqrt{T_2} - \sqrt{T_1})^2 \quad (11.30)$$

$$\eta_{CN} = 1 - \sqrt{\frac{T_1}{T_2}} \quad (11.31)$$

La última expresión es el rendimiento a potencia máxima, por ahora denominado *rendimiento de Chambadal-Navikov*<sup>5</sup>

Es importante notar que, mientras el rendimiento de Carnot no depende de la estructura de la máquina, sino solamente de las temperaturas de las fuentes térmicas y constituye un límite inalcanzable por motivos físicos, el rendimiento de Chambadal-Navikov se refiere a una máquina específica operando de una manera particular, a potencia máxima.

Por otra parte, el rendimiento de Carnot no tiene poder predictivo, es solamente prohibitivo en el sentido de que no es posible alcanzarlo. Al contrario, el rendimiento de Chambadal-Navikov sí tiene cierto carácter predictivo como puede observarse en algunas fuentes de internet que comparan los rendimientos [real, de Carnot y de Chambadal-Navikov](#).

## 11.6. Máquinas asimilables a térmicas

Hasta ahora solo se ha considerado el análisis de las máquinas térmicas, las que constituyen aun una fracción importante de las utilizadas en la generación eléctrica. Las centrales térmicas a carbón lo queman para generar vapor de agua, el que acciona una turbina en cuyo eje se encuentra el generador eléctrico. Las centrales nucleares usan la fisión del uranio, fuertemente exotérmica, para generar vapor de agua, después de lo cual la generación eléctrica es similar a la que ocurre en una central a carbón.

Las centrales que operan con gas natural utilizan un [ciclo combinado](#) (video), en que la combustión del gas acciona una turbina; posteriormente los gases calientes generan vapor, el que a su vez mueve un generador eléctrico de modo similar a la central de carbón. Incluso una forma eficiente de usar la energía solar para generar electricidad es usando un concentrador solar que genera vapor de agua, usado para mover la turbina y el generador.

---

<sup>5</sup>Existe cierta controversia con respecto a la asignación correcta de los autores. En 1975 los autores Curzon y Alborn publicaron el trabajo: *Curzon, F.L.; Alborn, B. "Efficiency of a Carnot engine at maximum power output". American Journal of Physics. 43: 22-24 (1975), que divulgó y popularizó el modelo.* Más adelante se redescubrió la existencia de dos publicaciones anteriores: *I. I. Novikov. "The Efficiency of Atomic Power Stations", Journal Nuclear Energy II, 7:125-128, (1958). traducido del original: Atomnaya Energiya, 3, 409 (1957) y Chambadal P (1957) Les centrales nucléaires. Armand Colin, Paris, France, 4 1-58.* Como si fuera poco, ahora se piensa que fue propuesta por primera vez por Henri B. Reitlinger en 1929: *H. B. Reitlinger, "Sur l'utilisation de la chaleur dans les machines 'a feu" ("Sobre el uso del calor en máquinas de vapor", en francés), Vaillant-Carmanne, Liege, Belgium, 1929.*



En todos estos casos (excepto la primera mitad del ciclo combinado) puede decirse que se trata de máquinas de combustión *externa*, es decir, la reacción química o nuclear ocurre fuera de la máquina. Otro tipo de máquinas muy usadas, particularmente en el transporte, son los motores a explosión, en los que la reacción química ocurre en el interior de la máquina y se denominan por eso motores de combustión *interna*. El esquema básico de operación de un motor de cuatro tiempos se muestra en la figura 11.10.

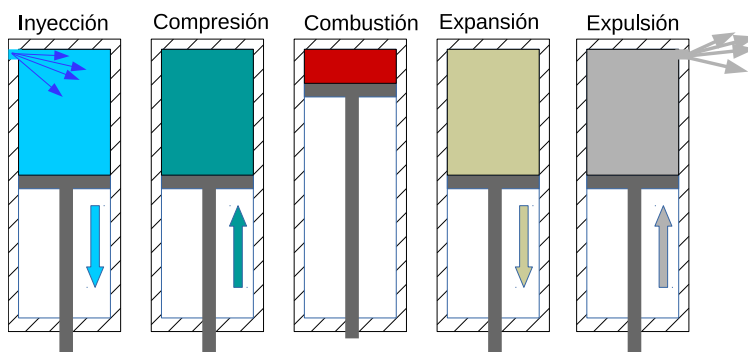
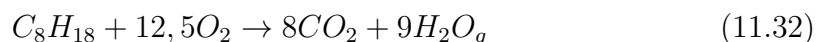


Figura 11.10: Esquema del funcionamiento de un motor a explosión.

Si bien no es un motor de combustión externa, suele emularse su funcionamiento como el de una máquina térmica operando con una sustancia de trabajo que, por simplicidad, se asimila a un gas ideal. Este procedimiento tiene dos desventajas:

1. El motor es un sistema abierto, puesto que intercambia materia con el medio, lo que la emulación no representa apropiadamente.
2. Existe una reacción química que no conserva el número de moles. En efecto, si se supone que el combustible es *n*-octano  $CH_3(CH_2)_6CH_3$  ( $C_8H_{18}$ ), la combustión completa (suele no serlo y generar  $CO$ ) está dada por la reacción:



que tiene 13,5 moles en los reactantes y 17 en los productos. Este razonamiento ignora sin embargo que el aire está constituido mayoritariamente por nitrógeno, el que supera al oxígeno en una relación de aproximadamente cuatro a uno. Luego el número de moles inicial, incluyendo al nitrógeno que no reacciona<sup>6</sup> es de  $13,5 + 4 \times 12,5 = 63,5$ , mientras que el de los productos es  $17 + 4 \times 12,5 = 67$ , eso arroja un incremento del 6% en el número de moles, lo que pone una cota de partida a la calidad de la aproximación.

3. Del mismo modo que las máquinas térmicas, el funcionamiento del motor a explosión es irreversible y no puede ser representado correctamente como una sucesión de estados de equilibrio.

<sup>6</sup>Hay una pequeña generación de óxidos de nitrógeno, que pueden ser fuertemente contaminantes

---

**Funcionamiento del motor a explosión** Ahora se describe simultáneamente el funcionamiento del motor y su representación como un ciclo en el plano PV. En el esquema el motor se representa como un cilindro de paredes adiabáticas con dos válvulas en la parte superior, provisto de un pistón. Una de las válvulas permite la admisión de la mezcla de combustible con aire y la otra la expulsión de los gases quemados hacia la atmósfera.

1. **Inyección.** En esta etapa el émbolo retrocede desde el tope superior al inferior permitiendo el ingreso de la mezcla (motor de gasolina) o solamente aire (motor Diesel). Puesto que la válvula superior izquierda está abierta, esta rama del proceso se emula con una expansión isobárica. Esto es una aproximación, por cuanto debe existir una pequeña diferencia de presiones, menor al interior del cilindro, para que la mezcla sea inyectada.
2. **Compresión.** Una vez que el émbolo alcanza el tope inferior, se cierra la válvula anteriormente abierta y el émbolo comprime la mezcla, la que se calienta en el proceso. La compresión se modela como un proceso adiabático al desprejarse la transferencia térmica de la mezcla al cilindro.
3. **Combustión.** La combustión puede producirse de dos modos:
  - a) En el caso del motor de gasolina, la bujía hace saltar una chispa que induce la ignición. La combustión es rápida, de modo que el émbolo se desplaza una distancia pequeña durante la misma y el volumen es aproximadamente constante. Por este motivo, la etapa se emula por medio de un calentamiento isocórico, atribuido a fuentes térmicas externas.
  - b) En el caso del motor Diesel, la compresión es mayor que en el caso anterior, alcanzándose, por efecto de la misma compresión, una temperatura a la cual la ignición se produce espontáneamente. Solo en este momento se inyecta el combustible, por lo que la explosión es más prolongada y ya no es isocórica, emulándose por un calentamiento isobárico, con el calor proveniente de fuentes térmicas externas.
4. **Expansión.** Como consecuencia de la mayor presión en la cámara de combustión, el émbolo es empujado hacia abajo. Esta es la etapa en la cual el motor entrega potencia y se emula como una expansión adiabática.
5. **Expulsión.** Finalmente, alcanzado el final inferior de la carrera del pistón, se abre la válvula del extremo superior derecho, a la atmósfera, y el pistón sube expulsando los gases quemados, proceso que se emula como un proceso isobárico. Al terminar esta etapa, el motor se encuentra en condiciones de reiniciar el ciclo con una nueva inyección.

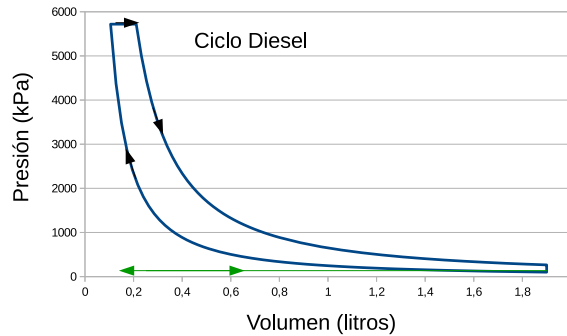


Figura 11.11: Emulación del funcionamiento de un motor usando el ciclo Diesel.

La figura 11.11 muestra la representación de un ciclo Diesel en el plano PV. La recta horizontal de color verde representa la inyección (flecha hacia la derecha) y la expulsión (flecha hacia la izquierda). Puesto que esta parte del ciclo encierra área nula, se ignora para efectos de calcular el trabajo y calor. El motor a gasolina se representa por el ciclo de Otto, en el cual el tramo isobárico se debe reemplazar por un proceso isocórico. Otros ciclos comunmente empleados son el de Brayton, usado para emular las turbinas, en de Stirling, que corresponde a una máquina térmica y el de Rankine, que incluye un cambio de fases.

Es posible resolver exactamente estos ciclos y calcular el rendimiento asociado, siempre menor que el de Carnot, pero no se debe perder de vista que se trata de una aproximación al no tratarse exactamente de una máquina térmica.

## 11.7. Máquinas no asimilables a térmicas

Muchas máquinas no son asimilables a una máquina térmica, es decir, no se pueden emular por medio de una máquina térmica. Aunque hay muchos ejemplos, basta con estudiar uno.

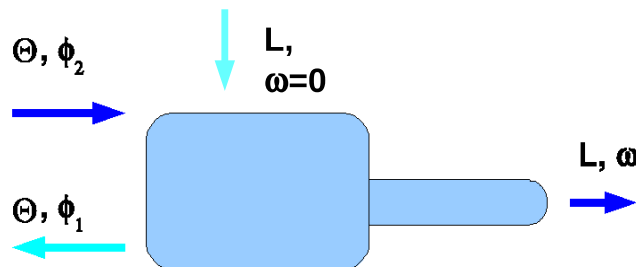


Figura 11.12: Diagrama esquemático de la termodinámica de un motor eléctrico ideal.

**Motor eléctrico** En este caso la fuente de energía que permite el funcionamiento del motor no es térmica, sino una fuente de potencial eléctrico capaz de entregar corriente (se diría que es una fuente de carga eléctrica a potencial distinto de cero). Puede pensarse

---

que la máquina, por ejemplo, es un taladro eléctrico, que se representa esquemáticamente en la figura 11.12.

El diagrama se puede interpretar como un ciclo, en el cual el motor es el sistema y todo lo demás el medio.

1. En una primera etapa, el motor recibe una cierta carga  $\delta\Theta$  desde una *fente de energía* a potencial  $\phi_2$ , que puede ser el polo vivo del enchufe (motor de corriente alterna) o el lado positivo de una batería (motor de corriente continua).
2. Puesto que no se acumula carga en el motor (de hacerlo, su operación no sería cíclica), la carga  $\delta\Theta$  debe ser devuelta al medio.
3. Idealmente, la carga debe devolverse a potencial cero, porque de lo contrario no se está aprovechando toda la energía recibida desde la fuente a  $\phi_2$ . En la práctica esto no es factible y el potencial de salida es  $\phi_1$ , pequeño frente a  $\phi_2$ , pero no exactamente cero.

El motivo es que para mover la carga saliente de la máquina hacia la tierra se requiere de un campo eléctrico que la mueva, el que no existiría si el punto de salida de la carga estuviera al mismo potencial que la tierra <sup>7</sup>. Nótese que es la misma situación en que se encuentra la máquina térmica, para que esta pueda ceder el calor  $Q_1$  a la fuente fría su propia temperatura debe ser superior a la de la fuente fría. <sup>8</sup>

4. Por otra parte, el taladro realiza trabajo de rotación, el que se puede escribir como

$$w = \tau\delta\varphi \quad (11.33)$$

donde  $\tau$  es el torque y  $\varphi$  el ángulo de rotación. Recordando que

$$\tau = dL/dt \quad (11.34)$$

$$\omega = d\varphi/dt \quad (11.35)$$

donde  $L$  es el momento angular y por simplicidad se omitió la notación vectorial, es posible reescribir:

$$w = \omega\delta L \quad (11.36)$$

Esta expresión puede interpretar como “la energía transferida mecánicamente por el taladro (sistema) al medio (la pared que se taladra),  $w$ , está asociada a una transferencia de momento angular  $\delta L$ , siendo la velocidad angular (variable intensiva) la indica cuán cargado de energía sale el momento angular”.

---

<sup>7</sup>En una instalación eléctrica, el que el potencial  $\phi_1$  (llamado neutro) sea cero, es decir, esté al mismo potencial de la tierra, es generalmente indicio de una falla en la instalación. Es frecuente que el valor *rms* del neutro ronde los 3 V

<sup>8</sup>Desde luego, se puede hacer el mismo comentario con respecto al ingreso de energía desde la fuente: la carga debe ingresar a la máquina a un potencial ligeramente inferior al de la fuente, para que haya un campo eléctrico capaz de moverla.

Las observaciones anteriores parecen presentar un inconveniente: puesto que el momento angular se conserva, ¿de dónde proviene el momento angular que entrega el taladro? Desde un punto de vista estrictamente termodinámico, si el taladro experimenta un ciclo, el momento angular contenido en el mismo, en su condición de función de estado, debe experimentar variación nula.

La respuesta se ilustra en la parte inferior de la figura 11.12. La persona que sostiene el taladro debe estar firmemente posicionada en la tierra (o en una escala bien asegurada) para soportar el torque, y el momento angular ingresa al taladro desde la tierra y a través de la persona que lo sujeta. Puesto que la persona está inmóvil y no rota (¡salvo un accidente!), el momento angular  $\delta L$  ingresa al taladro desde la tierra con *velocidad angular nula* ( $\omega = 0$ ) y, por lo tanto, sin transferencia de energía.

La discusión anterior permite entender la máquina como un sistema de dos circuitos.

1. Un circuito eléctrico por el que circula una carga  $\delta\Theta$ , que ingresa con energía  $\phi_2\delta\Theta$  y sale (la misma carga  $\delta\Theta$ ) con energía idealmente nula, aunque lo hace realmente llevándose consigo una energía  $\phi_1\delta\Theta$ .
2. Un *circuito mecánico* por el que circula una cantidad de momento angular  $\delta L$ , que ingresa descargado de energía, y sale con energía  $\omega\delta L$ .

Desde este punto de vista, el taladro -o el motor eléctrico en general- es un sistema que extrae energía desde una variable extensiva (carga eléctrica) y la transfiere a otra (momento angular).

El rendimiento será 100% si la transferencia anterior es completa, lo que no ocurre porque una parte de la energía ingresada se va con la carga que sale hacia la tierra. Suponiendo procesos reversibles, el rendimiento de Carnot se obtiene de la ec.(11.10), donde lo que se tuvo que pagar fue la energía  $\phi_2\delta\Theta$  extraída desde la fuente a mayor potencial. El beneficio, o lo que se obtiene, es el trabajo  $W'$  realizado por el taladro, que por conservación de energía es  $W' = \phi_2\delta\Theta - \phi_1\delta\Theta$  y entonces

$$\begin{aligned}\eta_{Carnot-e} &= \frac{W'}{\phi_2\delta\Theta} \\ &= \frac{\phi_2\delta\Theta - \phi_1\delta\Theta}{\phi_2\delta\Theta} \\ &= 1 - \frac{\phi_1}{\phi_2}\end{aligned}$$

rendimiento que tiene exactamente la misma forma que el rendimiento de Carnot de una máquina térmica, ec.(11.12), cambiando las temperaturas por los potenciales.

Falta ahora considerar el caso general en que se generara, debido a procesos irreversibles, una cantidad de entropía  $\Delta S_{irr} > 0$  por ciclo. El balance de entropía para un ciclo requiere que  $\Delta S_{ciclo} = 0$ , lo que es imposible de satisfacer con la configuración del esquema 11.12. Para deshacerse de la entropía  $\Delta S_{irr}$ , el motor *necesariamente debe interactuar con una fuente térmica* a temperatura  $T_1$ , como lo indica la figura 11.13.

En este caso el balance de entropía para el ciclo es

$$\begin{aligned}\Delta S_{ciclo} &= \Delta S_{recibida} + \Delta S_{generada} = 0 \\ &= \frac{Q_1}{T_1} + \Delta S_{irr} = 0 \quad o \\ Q_1 &= -T_1 \Delta S_{irr} < 0\end{aligned}$$

donde necesariamente  $Q_1$  es negativo, es decir, la máquina cede energía térmicamente a la fuente. Esto no es nada más que expresar de manera complicada algo que ya se sabía: la máquina debe ser refrigerada.

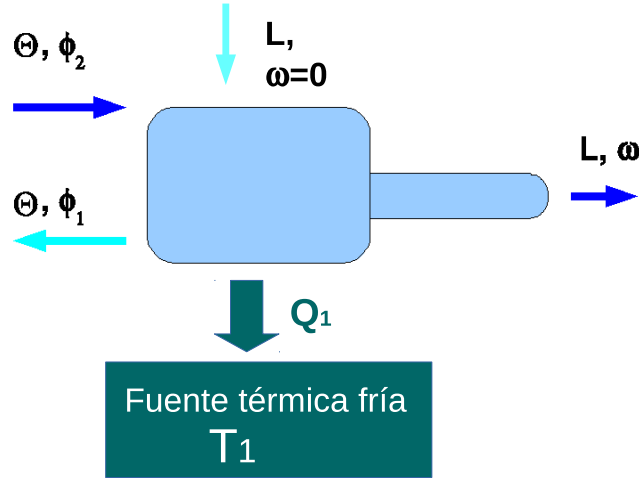


Figura 11.13: Diagrama esquemático de la termodinámica de un motor eléctrico real.

El balance de energía para el ciclo es ahora, recordando que el trabajo realizado por el motor es  $W' = -W$ :

$$\begin{aligned}\Delta E_{ciclo} &= Q_1 + W + \phi_2 \delta \Theta - \phi_1 \delta \Theta = 0 \\ W' = -W &= \phi_2 \delta \Theta - \phi_1 \delta \Theta - T_1 \Delta S_{irr}\end{aligned}$$

por lo que el rendimiento real será ahora  $W'/\phi_2 \delta \Theta$ :

$$\eta_{real-e} = 1 - \frac{\phi_1}{\phi_2} - \frac{T_1 \Delta S_{irr}}{\phi_2 \delta \Theta}$$

Esta expresión se puede interpretar mejor amplificando el numerador y el denominador del último miembro por  $1/\Delta t$ , siendo  $\Delta t$  la duración del ciclo. Entonces  $\Delta S_{irr}/\Delta t = \dot{S}_{irr}$  es la tasa de generación de entropía, mientras que  $I_\Theta = \delta \Theta/\Delta t$  es la corriente eléctrica que circula por el circuito, con lo que el rendimiento del motor eléctrico queda finalmente como:

$$\eta_{real-e} = 1 - \frac{\phi_1}{\phi_2} - \frac{T_1 \dot{S}_{irr}}{\phi_2 I_\Theta} \quad (11.37)$$

Las consecuencias son análogas a las discutidas en el caso de la máquina térmica:

- El rendimiento mejora al aumentar  $\phi_2$ , donde el límite está dado por la seguridad de las condiciones de operación y el costo adicional de operar con alto voltaje.
- El rendimiento mejora al disminuir  $\phi_1$ , lo que requiere aumentar el diámetro de los conductores que llevan la carga de salida a la tierra de operación, lo que tiene un costo adicional.
- Procurar que la máquina genere el mínimo de entropía por unidad de carga que circula por ella, lo que significa algo tan evidente como disminuir el roce, pero tiene complicaciones prácticas: el efecto Joule, disipación térmica en los conductores que llevan corriente, disminuye al disminuir su resistencia eléctrica, pero esto a su vez requiere engrosarlos y disminuir el número de espiras de las bobinas. Como siempre, existe un conflicto entre maximizar el rendimiento y maximizar la potencia.

## 11.8. Máquinas: caso general

Ahora se puede tratar de redefinir el concepto de máquina en términos del lenguaje usado en estos apuntes. El diccionario define un *máquina* como: “Del lat. machina, y este del gr. dórico  $\mu\alpha\chi\alpha\nu\alpha$  (machaná)”

1. f. Artificio para aprovechar, dirigir o regular la acción de una fuerza.
2. f. *Conjunto de aparatos combinados para recibir cierta forma de energía y transformarla en otra más adecuada...*
3. f. Agregado de diversas partes ordenadas entre sí y dirigidas a la formación de un todo.
4. ....

La segunda acepción parece la más apropiada, pero adolece del problema que, aunque sea una expresión de uso habitual, no se ha definido el concepto de *forma de energía*.

### 11.8.1. Formas de energía

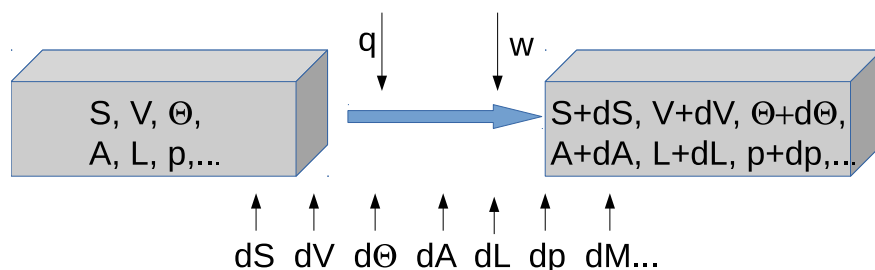


Figura 11.14: Sistema que interactúa con el medio intercambiando magnitudes extensivas.

Considerar la figura 11.14 que muestra dos estados próximos de un sistema que intercambia energía y magnitudes extensivas con el medio. Por la primera ley de la termodinámica se escribe:

$$\Delta E = q + w_{vol} + w_{elec} + w_{superficial} + w_{rotacional} + w_{traslacional} + w_{quimico} + \dots$$

$q = TdS$  calor: “energía térmica”  
 $w_{mec.vol} = (-P)dV$  trabajo mecánico volumétrico: “energía mecánica”  
 $w_{elec} = \phi d\Theta$  trabajo eléctrico: “energía eléctrica”  
 $w_{superficial} = \alpha dA$  trabajo mecánico superficial: “energía mecánica”  
 $w_{rotacional} = \vec{\omega} \cdot d\vec{L}$  trabajo mecánico rotacional: “energía mecánica”  
 $w_{traslacional} = \vec{v} \cdot d\vec{p}$  trabajo mecánico traslacional: “energía mecánica”  
 $w_{quimico} = \mu dM$  (no se dice trabajo químico): “energía química”  
 ...

De la ecuación 9.9 se deduce que la variable extensiva  $dX$  transferida por el medio al sistema aparece siempre ponderada por su variable intensiva conjugada  $\xi_i = \partial E(X_1, X_2, \dots) / \partial X_i$ . Es la variable extensiva intercambiada la que identifica y da nombre (en realidad, define) la forma de energía transferida (nomenclatura que en general no se puede extender a la energía almacenada).

En un lenguaje informal, puede decirse que las magnitudes extensivas son los entes que transportan la energía y se pueden llamar *portadores de energía*, mientras las magnitudes intensivas indican cuán cargada de energía se transfiere la extensiva.

### 11.8.2. Definición genérica de máquina

Conforme a la discusión anterior, la máquina es un sistema que redistribuye la energía entre los portadores de energía, en otras palabras, la máquina es un *sistema que transfiere la energía de una variable extensiva a otra*.

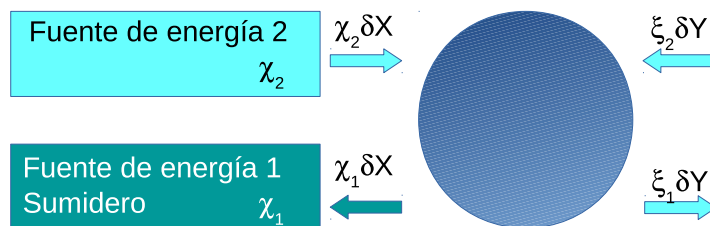


Figura 11.15: Esquema de una máquina genérica que transfiere energía de una variable extensiva  $X$  a otra  $Y$ .

La figura 11.15 es un esquema simbólico de esta máquina, operando en un ciclo, que transfiere energía del portador  $X$  al portador  $Y$ .  $\chi$  es la variable intensiva conjugada de  $X$ , y  $\xi$  la intensiva conjugada de  $Y$ . De este modo:



- En una parte del ciclo ingresa una cierta cantidad de la variable extensiva  $X$ ,  $\delta X$ , proveniente de una fuente de energía (generalización inmediata del concepto de fuente térmica), “cargada” con la variable intensiva  $\chi_2$ .
- Para cerrar el ciclo, la misma cantidad de magnitud extensiva  $\delta X$  debe ser expulsada en otra parte del ciclo, ahora cargada con un valor diferente (menor) de la variable intensiva,  $\chi_1$  (idealmente cero para que la transferencia sea completa), hacia un destino que se denominará *sumidero de energía*.
- Por otra parte, el portador  $Y$  ingresa en una cantidad  $\delta Y$ , o bien descargado de energía o cargado con un valor pequeño  $\xi_2$  de su variable intensiva conjugada.
- Del mismo modo que  $X$ , la misma cantidad del portador  $Y$ ,  $\delta Y$ , debe ser expulsada de la máquina en otra etapa del ciclo, esta vez cargada con un valor  $\xi_1$  de su intensiva conjugada.

La conservación de energía toma en este caso la forma:

$$\begin{aligned}\Delta E &= (\chi_2 - \chi_1)\delta X + (\xi_2 - \xi_1)\delta Y = 0 \quad o \\ \delta Y(\xi_1 - \xi_2) &= \delta X(\chi_2 - \chi_1)\end{aligned}$$

Puesto que lo que se desea es transferir energía desde  $X$  a  $Y$ , el rendimiento establecido en la ec.(11.12) requiere identificar el beneficio y el costo.

- Si se entiende que la máquina transfiere energía, lo que interesa es la eficiencia de la transferencia. De este modo “lo que se obtiene” (beneficio) es la energía *transferida* a la variable  $Y$  de salida, es decir,  $(\xi_1 - \xi_2)Y$ .
- Lo que se invirtió o pagó es la energía proveniente de la fuente de energía:  $\chi_2 X$ .
- Entonces el rendimiento es  $\eta = (\xi_1 - \xi_2)\delta Y / \chi_2 \delta X$ .

Usando el balance para la energía en un ciclo se obtiene

$$\eta_{Carnot-g} = \frac{(\xi_1 - \xi_2)\delta Y}{\chi_2 X} = \frac{(\chi_2 - \chi_1)\delta X}{\chi_2 \delta X} = 1 - \frac{\chi_1}{\chi_2} \quad (11.38)$$

Este rendimiento, que puede llamarse rendimiento de Carnot genérico, equivale al de la máquina térmica reversible si las fuentes de energía son fuentes térmicas, en cuyo caso  $\chi_2 = T_2$  y  $\chi_1 = T_1$ .

### 11.8.3. Rendimiento de una máquina genérica real

En la sección anterior se omitió la generación de entropía en un ciclo debido a procesos irreversibles,  $\Delta S_{irr} > 0$ . Por lo discutido en todo este capítulo, debe estar claro que la única forma en que el sistema puede satisfacer la condición  $\Delta S_{ciclo} = 0$  es cediendo la entropía a una fuente fría a temperatura  $T_1$ , y que eso requiere cederle también térmicamente una energía  $Q_1$ , por lo que el esquema de la figura 11.15 requiere agregar dicha fuente, lo que

se hace en la figura 11.16. Como ya se mencionó en la sección 11.7 esto no tiene nada de extraordinario, simplemente se reconoce el hecho que la máquina debe ser refrigerada.

En este caso los balances de energía y de entropía para el ciclo se escriben:

$$\Delta E = \chi_2 \delta X - \chi_1 \delta X + \xi_2 \delta Y - \xi_1 \delta Y + Q_1 = 0 \quad (11.39)$$

$$\Delta S = Q_1/T_1 + \Delta S_{irr} = 0 \quad (11.40)$$

Se desprende entonces que existe un factor de ineficiencia asociado al funcionamiento irreversible de la máquina, puesto que la ec.(11.40) requiere que  $Q_1 = -T_1 \Delta S_{irr}$  sea negativo, es decir, siempre se deberá entregar una parte de la energía proveniente de la fuente de energía a la fuente fría, independientemente de que la máquina sea térmica o no.

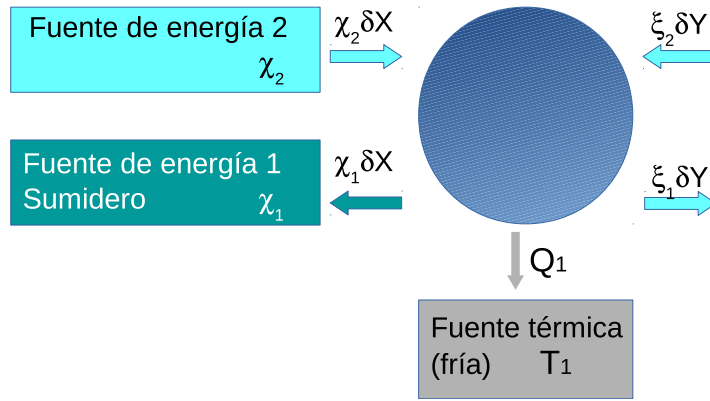


Figura 11.16: Esquema de una máquina genérica real de funcionamiento irreversible.

EL rendimiento de esta máquina genérica sigue siendo  $\eta = (\xi_1 - \xi_2)\delta Y/\chi_2\delta X$ , donde de la ec.(11.39) se desprende que

$$(\xi_1 - \xi_2)\delta Y = (\chi_2 - \chi_1)\delta X + Q_1 = (\chi_2 - \chi_1)\delta X - T_1\Delta S_{irr}$$

Se obtiene entonces la siguiente forma final para el rendimiento de la máquina genérica:

$$\eta_{gen} = 1 - \frac{\chi_1}{\chi_2} - \frac{T_1\Delta S_{irr}}{\chi_2\delta X} \quad (11.41)$$

Es posible interpretar más cómodamente esta expresión amplificando el último término por el factor  $1/\Delta t$ , donde  $\Delta t$  es el período de un ciclo. Entonces  $\dot{X} = \delta X/\Delta t$  no es más que la corriente de magnitud extensiva, denotada  $I_X$  para que se vea similar a la corriente eléctrica, y  $\dot{S}_{irr} = \delta S_{irr}/\Delta t$  es la tasa de generación (irreversible) de entropía, con lo cual:

$$\eta_{gen} = 1 - \frac{\chi_1}{\chi_2} - \frac{T_1\dot{S}_{irr}}{\chi_2 I_X} = 1 - \frac{\chi_1}{\chi_2} - \frac{T_1\dot{S}_{irr}}{\chi_2\dot{X}} \quad (11.42)$$

---

Esta relación permite recuperar el rendimiento de una máquina térmica real, ec.(11.11), asimilando la fuente de energía a una fuente térmica a temperatura  $T_2 > T_1$  y el sumidero de energía a la fuente fría a  $T_1$ .

Nótese que, con excepción del caso en que esta coincida con la entropía, se supuso implícitamente que los portadores  $X$  e  $Y$  son magnitudes físicas conservadas. Las relaciones obtenidas no son completamente generales, pues se supuso que la única forma que tiene la máquina de ceder entropía al medio es por medio de una transferencia térmica, calor. Hay casos, cuando se produce una reacción química dentro de la máquina, en los que también se intercambia adicionalmente entropía con medio a través de los productos (y los reactantes) de la reacción, situación no considerada aquí.

## 11.9. El computador como una máquina

Precisar cuál fue el primer computador en la historia involucra una decisión arbitraria en cuanto asignarle dicho carácter a una máquina. En la opinión del redactor de estos apuntes, ese título correspondería a la máquina de Antikitera (o Anticitera), cuyos vestigios se encontraron a principios del siglo XX en los restos del naufragio de un navío de carga en los alrededores de la isla griega de Antikitera: data del siglo II AC. Los restos de la máquina permanecieron largos años en un museo, hasta que los investigadores, usando rayos X, descubrieron una serie de engranajes cuyo número de dientes llamó su atención. Finalmente se determinó que los engranajes permitían determinar fechas específicas en el calendario, entre otras las de los eclipses. Hay videos en internet que describen el rescate del [mecanismo de Antikitera](#).

Posteriormente se desarrollaron máquinas mecánicas de calcular, destacando entre ellas las de Pascal, Leibnitz y sobre todo la *máquina analítica* de [Charles Babbage](#) (1791-1871), la que sí merece la denominación de computador mecánico. Su creador la diseñó con sucesivas modificaciones entre 1837 y 1871, pero no la vio construida en vida. Sus dimensiones habrían sido de unos 30 por diez metros y debería haber sido accionada por una máquina de vapor. Ada Lovelace (1815-1852), destacada matemática, estudió el principio de funcionamiento y desarrolló los primeros programas, siendo considerada la primera programadora de la historia. En la década de 1990 el Museo de Ciencias de Londres decidió contruir la máquina, la que, con menores dimensiones, se encuentra en la actualidad en dicho museo: puede ser accionada por una sola persona [moviendo una manivela](#). Para ser un dispositivo mecánico su capacidad de cálculo es sorprendente.

### 11.9.1. El primer computador electrónico

El primer computador digital programable fue construido en Alemania por Konrad Zuse a fines de la década de 1930, tratándose un dispositivo electromecánico. Si bien existió cierta controversia, actualmente se acepta que el primer computador puramente electrónico fue construido hacia 1939 por John Atanasov (1903-1995). Siendo catedrático de física teórica (*Iowa State College*), usó sus conocimientos de ingeniería eléctrica para desarrollar una máquina electrónica capaz de resolver sistemas de ecuaciones lineales con hasta 29 incógnitas, ahora llamada [ABC](#) (Atanasoff Berry Computer). Si bien electrónica

---

y digital, la máquina no era multipropósito.

El primer computador *electrónico, digital y multipropósito* fue el **ENIAC** (*electronic numerical integrator and calculator*), construido en la Universidad de Filadelfia en 1946. Existen numerosas fuentes de internet que describen su [operación y programación](#). Para los efectos de estos apuntes es suficiente mencionar que realizaba unas 35 multiplicaciones por segundo, pesaba 27 toneladas, contaba con cuarenta módulos cada uno de 0,6 m de ancho por 2,7 m de alto y 0,7 m de fondo, en una habitación de 10 m por 17 m. Constaba de 17468 válvulas de vacío (tubos) y consumía 174 kW <sup>9</sup>.

La última afirmación del párrafo anterior llama ya la atención sobre la relación entre la física y los computadores. Desde el momento que estos son dispositivos físicos, están sujetos a las leyes de la física y a las restricciones impuestas por esta. En el marco general cabe preguntarse qué limitaciones impone la física sobre el funcionamiento de los computadores en relación a:

1. Tamaño: interesa reducirlo al mínimo o, mejor, aumentar la densidad de componentes
2. Consumo de energía: los 174 kW del ENIAC corresponden al consumo máximo de unas treinta casas (la instalación domiciliaria es de 6 kW). ¿Existe un límite físico al consumo mínimo de energía para realizar una operación?
3. Tasa de procesamiento: ¿existe un límite impuesto por la física al número de bits que puede ser procesado por unidad de tiempo, dado un tamaño del computador?

Las respuestas son todas afirmativas y constituyen el resto de este capítulo.

### 11.9.2. Consideraciones preliminares

Un primer vistazo permite entender que las restricciones físicas existen. Es difícil imaginar que una memoria capaz de almacenar un bit pueda ser menor que un átomo (guardando la información en un estado excitado, por ejemplo) o un spin nuclear. La información debe entonces viajar de un átomo a otro, separados una distancia  $r$  del orden de 0,2 nm ( $2 \times 10^{-10}$  m). Puede viajar a lo más a la velocidad de la luz  $c$  de  $10^8$  m/s, en lo que tarda un tiempo  $\tau$ , con lo que  $c\tau = r$ . De este modo  $\tau = r/c \approx 10^{-9}$  s sería el tiempo mínimo para procesar un bit.

La afirmación anterior, sin embargo, supone una tecnología determinada (aunque nos parezca inalcanzable), y realmente limita el alcance de esa tecnología particular. El tema a discutir aquí es el límite físico impuesto por nuestros conocimientos actuales.

A modo de ejemplo, en la época del ENIAC la previsión futurista establecía que los futuros computadores podrían reducirse al tamaño de un automóvil, lo que ahora parece risible. ¿Era una equivocación garrafal? Sí en general, si se lo tenía por un límite físico. No en cambio si la previsión se constreñía a computadores fabricados con tubos de vacío, tecnología que presumiblemente podría tener ese límite. A fines de la década de 1940 se construyeron los primeros transistores, tecnología disruptiva que redujo el tamaño de

---

<sup>9</sup>Datos extraídos de <http://museo.inf.upv.es/es/eniac/>

---

los componentes electrónicos. Posteriormente Texas instruments desarrollaría los circuitos integrados permitiendo aun mayor reducción de tamaño.

En primer lugar se mencionará algunas tendencias empíricas establecidas durante algunos decenios de la evolución de los computadores.

### 11.9.3. La tendencia de Moore

Gordon E. Moore, uno de los cofundadores de la Intel, observó hacia 1965 que el número de componentes en un microprocesador se duplica aproximadamente cada dos años (inicialmente propuso que cada año, al disminuir la tasa modificó el enunciado). Esa afirmación se llama *ley de Moore*, aunque no es ninguna ley sino una tendencia que puede o no mantenerse. Los límites tecnológicos son la disipación de energía en interior del procesador y, por cierto, el tamaño final de un dispositivo que debe requerir de un cierto número de átomos por transistor. Desde el punto de vista físico interesa más estudiar cómo ha evolucionado -y evolucionará- el tamaño de los transistores, uno de los componentes esenciales de los procesadores.

La figura 11.17 muestra la evolución temporal del tamaño característico<sup>10</sup> de los transistores usados en los procesadores.

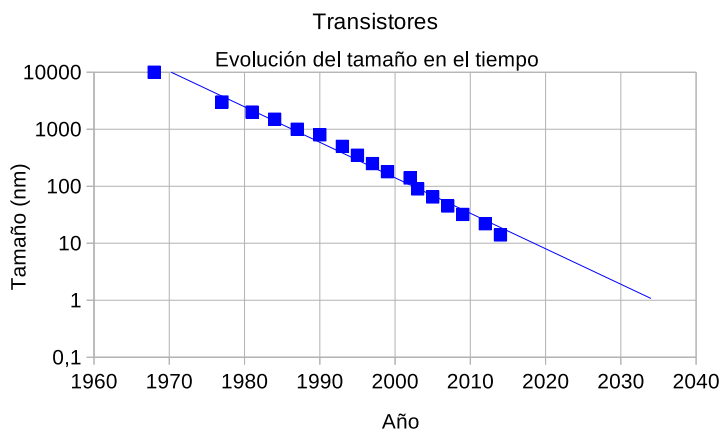


Figura 11.17: Evolución temporal del tamaño característico de los transistores.

La línea de tendencia indica que la dimensión característica disminuye con el tiempo según la ec:

$$c(t) = c_o \exp(-t/\tau_c)$$

donde  $c_o \approx 14000$  nm y  $\tau \approx 7$  años transcurridos desde 1968. Si se cuenta a partir del año 2000 en adelante solamente el ajuste arrojaría  $c_o \approx 150$  nm y  $\tau \approx 6$  años. Notar

---

<sup>10</sup>Los fabricantes llaman *característica* (*feature*) a una distancia particular dentro del dispositivo, no es el tamaño del dispositivo mismo.

---

que el tiempo en el cual el tamaño se reduce en un factor  $\sqrt{2}$  y por lo tanto se duplica el número de transistores por unidad de área es  $t_{duplica} = \tau \ln \sqrt{2} = 2,04$  años, que es la ley de Moore. En cierto modo, es una profecía autocumplida por cuanto la industria de semiconductores la ha usado como hoja de ruta y “... expresa la tasa a la que las mejoras en la industria de semiconductores maximiza sus beneficios...”<sup>11</sup>

La característica alcanzaría 1 nm hacia el 2030: si bien se ha demostrado el efecto transistor a esas dimensiones, convertirlo en un proceso industrial es otra historia. Hacia 2040 la característica se acercaría al valor de las distancias interatómicas y es difícil imaginar una tecnología a esa escala.

En el presente la miniaturización se ha estancado un tanto y los fabricantes explotan otras opciones como la integración vertical. Aun no es posible predecir cómo evolucionará esta tecnología. Incidentalmente, las dimensiones del [primer transistor](#), construido en 1947, eran de unos [10 cm](#) si se incluye el dispositivo mecánico necesario para operarlo<sup>12</sup>.

#### 11.9.4. La tendencia de Koomey

El año 2011 Jonathan Koomey, Stephen Berard, Marla Sánchez, y Henry Wong publicaron el trabajo titulado *Implications of Historical Trends in the Electrical Efficiency of Computing*<sup>13</sup>. En ese trabajo pesquisaron el comportamiento histórico del consumo de energía por los computadores, estableciendo empíricamente que el número de cálculos por unidad de energía utilizada se dobla cada año y medio aproximadamente, regularidad denominada *ley de Koomey*. Nuevamente no se trata de una ley, sino de una observación empírica sobre el pasado de los computadores. Si el tiempo se mide (en años) desde el 2000,  $r$  el número de operaciones por unidad de energía (J):

$$r = r_o \exp(t/\tau_p) \quad (11.43)$$

Donde  $r_o = 10^7$  operaciones/J y  $\tau = 2,2$  años. El trabajo citado no especifica qué se entiende por operación, lo que posiblemente se pueda asociar a una operación de coma flotante de doble precisión. Puesto que un número en doble precisión ocupa  $64 \approx 10^2$  bits, la energía requerida por bit procesado sería:

$$e_{bit} = 1/r = j_o \exp(-t/\tau_p)$$

donde  $j_o \approx 10^{-9}$  J/bit. De todos modos, el número de operaciones no es la única medida del rendimiento de un computador.

#### 11.9.5. El límite de Landauer

Rolf Landauer se enfocó en el problema de la destrucción de información, lo que ocurre inevitablemente al borrar un bit.

---

<sup>11</sup> E. Mollick, *Establishing Moore's Law*, IEEE Annals of the History of Computing, vol. 28, no. 3, 2006, pp. 62–75.

<sup>12</sup>El transistor fue patentado por [Julius Lilienfeld](#) en 1926, pero la tecnología de la época no permitió su fabricación

<sup>13</sup>Jonathan G. Koomey, Stephen Berard, Marla Sanchez, Henry Wong, IEEE Annals of the History of Computing, Volume 33, Number 3, July-September 2011, pp. 46-54

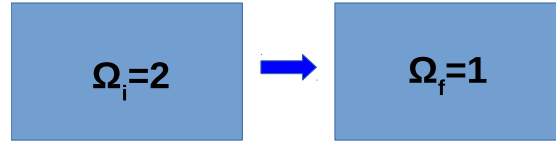


Figura 11.18: Esquema del borrado de un bit.

La figura 11.18 esquematiza el proceso de borrado de un bit. En el estado inicial la memoria, cuyo contenido desconocemos por completo, puede encontrarse con igual probabilidad en los estados “0” o “1”, porque de lo contrario tendríamos información sobre su contenido. La memoria se borra irremisiblemente al sobrescribir un cero (o un uno). Entonces:

- El número de configuraciones en el estado inicial es  $\Omega_i = 2$ .
- El número de configuraciones en el estado final es  $\Omega_f = 1$ .
- La diferencia de entropía entre los estados final e inicial es

$$\Delta S = k_B \ln \Omega_f - k_B \ln \Omega_i = k_B \ln 1 - k_B \ln 2 = -k_B \ln 2 < 0$$

Por otra parte, la 2ª ley de la termodinámica establece que la entropía de un sistema *aislado* nunca decrece, lo que lleva al siguiente dilema:

- O bien la 2ª ley no se cumple dentro de las memorias, lo que se descarta *a priori* puesto que su validez aparece bien asentada.
- O bien no es posible borrar una memoria, lo que es contrario a la experiencia.
- O bien, el sistema no está aislado.

Se concluye que, debido a la 2ª ley, si la entropía de la memoria disminuyó en  $k_B \ln 2$ , la entropía del medio aumentó por lo menos en esa misma magnitud. Puesto que la entropía no se puede aniquilar, esta debió crearse en la memoria y ser transferida al medio. Queda así establecido el límite de Landauer:

$$\Delta S_{1bit} = k_B \ln 2 \tag{11.44}$$

representa la entropía mínima creada al borrar un bit de memoria. La transferencia de dicha entropía al medio, que se encuentra a temperatura  $T > 0$ , involucra una transferencia térmica desde la memoria hacia el medio:

$$Q_{1bit} = T \Delta S_{1bit} = k_B T \ln 2 \tag{11.45}$$

$Q_{1bit}$  representa el consumo mínimo de energía al borrar una memoria y a temperatura ambiente (300 K) asume el valor  $\approx 10^{-21}$  J. Es interesante destacar que este razonamiento no impone límite energético al procesamiento de la información en sí (por ejemplo, un cálculo), sino a la aniquilación de información. La forma estándar de procesar la información aniquila información. El lado izquierdo esquematiza de un operador lógico “Y”, cuya tabla de verdad es la indicada a continuación.

Entrada		Salida
A	B	$C=A \wedge B$
1	1	1
1	0	0
0	1	0
0	0	0

Si la salida es  $C = 1$  se sabe con certeza que  $A = 1$  y  $B = 1$ , pero si la salida es  $C = 0$  -el 75 % de los resultados posibles- no es posible determinar los valores de  $A$  y  $B$ , por lo que la operación de la compuerta es irreversible y por lo tanto crea entropía.

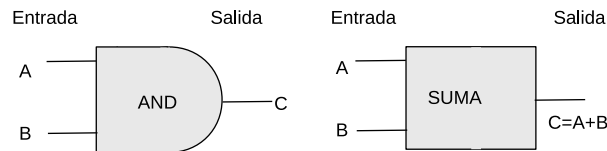


Figura 11.19: Esquemas: izquierda, operador lógico “Y”; derecha, una operación de suma.

Otro ejemplo se muestra al lado derecho de la figura 11.19, que esquematiza una operación de suma: si la salida es  $C$  es imposible determinar la entrada  $A$  y  $B$ , porque hay infinitas combinaciones de  $A$  y  $B$  cuya suma es  $A + B$ <sup>14</sup>. La operación de suma es por lo tanto irreversible y genera entropía.

El límite de Landauer impone por lo tanto una cota al procesamiento irreversible, debido al requerimiento de suministrar energía para que esta “arrastre” hacia el medio la entropía generada. Si la tendencia de Koomey continuara indefinidamente, el límite de Landauer se encontraría cuando:

$$j_o \exp(-t/\tau_p) = Q_{1bit}$$

de donde

$$t = \tau_p \ln \frac{j_o}{k_B T \ln 2}$$

Calculando a temperatura ambiente, 300K, el límite de Landauer se alcanzaría hacia el 2060.

### 11.9.6. Más allá del límite de Landauer: computación reversible

Como se mostró en la sección anterior, la física clásica no parece prever una cota al consumo de energía asociado a los cálculos en sí, sino a la irreversibilidad asociada a borrar las memorias. Surge entonces la duda sobre si un proceso computacional reversible es posible, y efectivamente es concebible. A modo de ejemplo considérese la figura 11.20, que es una modificación de la suma ilustrada en la derecha de la figura 11.19.

<sup>14</sup>En un computador real es un número finito, pero enorme



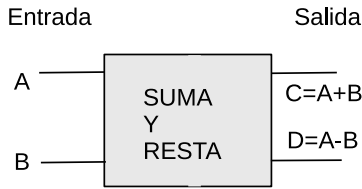


Figura 11.20: Operación de suma que no destruye información.

En este caso el cálculo, al entregar tanto la suma como la diferencia, permite recuperar la información de entrada, lo que corresponde a un cálculo reversible. Sin perjuicio de lo anterior, la operación del computador, que funciona en tiempo real, necesariamente será irreversible.

### 11.9.7. Límites impuestos por consideraciones energéticas

Si bien las consideraciones anteriores -de física clásica- no involucraban la energía, esta sí aparece debido a la mecánica cuántica. Para fijar ideas, considerar un computador de un kilogramo, que en la literatura anglosajona suele denominarse *the ultimate laptop*<sup>15</sup>.

El principio de incertidumbre de Heisenberg establece que, siendo  $E$  la energía y  $t$  el tiempo:

$$\Delta E \Delta t \geq \hbar/2 \quad (11.46)$$

$$\Delta t \geq \frac{\hbar}{2\Delta E} \quad (11.47)$$

donde  $\hbar$  es la constante de Planck  $h/2\pi \approx 10^{-34}$  Js. La interpretación es menos directa que la relación de incertidumbre entre coordenada y momento lineal. El término  $\Delta t$  puede interpretarse como el tiempo mínimo en que ocurre un proceso, que en este caso sería el procesamiento de un bit.  $\Delta E$ , en cambio, es la dispersión de la energía asociada al proceso. Una cota para  $\Delta t$  se obtiene imponiendo que la dispersión de la energía sea del orden de la misma energía, es decir  $\Delta E \approx E$ .

$$\Delta t \geq \frac{\hbar}{2E}$$

Ahora se usa la relación de Einstein entre masa y energía,  $E = mc^2$ , donde  $c$  es la velocidad de la luz, con lo que:

$$\Delta t \geq \frac{\hbar}{2mc^2}$$

El número de operaciones máximo por segundo será el recíproco de  $\Delta t$ :

$$\frac{1}{\Delta t} \leq \frac{2mc^2}{\hbar}$$

<sup>15</sup>Seth Lloyd, *Ultimate physical limits to computation*, Nature, **406** 1047 (2000).

---

Suponiendo finalmente un computador cuya masa sea 1 kg, se obtiene:

$$\frac{1}{\Delta t} \leq \frac{2mc^2}{\hbar} \approx 10^{50} \text{ s}^{-1}$$

Un computador podría llegar a procesar una tasa máxima del orden de  $10^{50}$  bits por segundo por kilo de CPU, lo que debe considerarse como un límite inalcanzable que, al ser de origen físico, no puede ser superado por ningún diseño de computador. Nótese que en este límite extremo toda la masa del computador está destinada a calcular, sin disponerse de un soporte mecánico ni unidades de almacenamiento ni entrada/salida de datos. De hecho, existe un compromiso entre la tasa de procesamiento y la memoria disponibles, que no será discutida aquí<sup>15</sup>.

# Capítulo 12

## Equilibrio entre fases

### 12.1. Fases

Se entenderá por *fase* una porción de materia con propiedades homogéneas, es decir, que no dependen de las coordenadas. Eventualmente, algunas propiedades intensivas como la presión o la densidad podrían variar *continuamente* con las coordenadas. Es el caso, por ejemplo, de un fluido o un sólido en equilibrio termodinámico en el campo gravitatorio, en cuyo caso la densidad y la presión son más elevadas en la parte inferior. En este capítulo se despreciarán los efectos cuantitativos asociados al campo gravitatorio.<sup>1</sup>

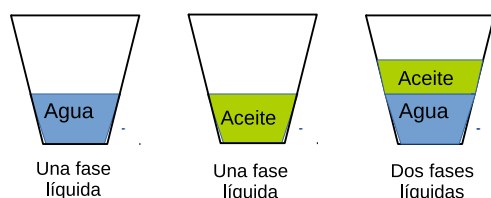


Figura 12.1: Número de fases con líquidos inmiscibles

Para fijar ideas considerar la figura 12.1. Si se ignoran el vaso (una fase sólida) y el aire y vapores (una fase gaseosa) y solamente se considera el contenido de los vasos, el de la izquierda contiene una sola fase líquida, agua; el del centro una sola fase líquida, aceite; mientras que el vaso de la derecha, al ser el aceite y agua (aproximadamente) inmiscibles, contiene dos fases líquidas.

Lo anterior contrasta con la figura 12.2, en que los dos vasos de la izquierda contienen una sola fase líquida cada uno, el tercero una sola fase sólida, y el de la derecha, puesto que el alcohol y el agua son miscibles y el azúcar soluble en la mezcla, una sola fase líquida. Nótese que el concepto de *fase* es diferente al de *especie química*, en el vaso de la derecha coexisten tres especies químicas en una sola fase. Si se colocara un exceso de azúcar, de

---

<sup>1</sup>Substancias como la *mayonesa*, a pesar de su aspecto homogéneo, están constituidas por dos fases líquidas inmiscibles, en una configuración metaestable. Hay otros casos, como la *espuma* que es una dispersión de un gas en un líquido y un *coloide*, dispersión de un sólido en un líquido

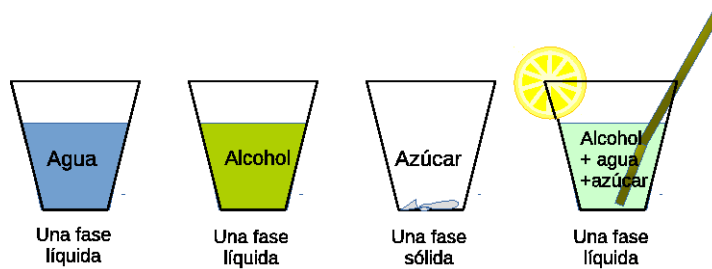


Figura 12.2: Número de fases: es diferente del número de compuestos químicos

modo que la solución se saturara y parte del azúcar no se disolviera, existirían dos fases en equilibrio con tres especies químicas.

### 12.1.1. Estados de agregación

La materia puede encontrarse en una gran variedad de fases, siendo las más conocidas las asociadas con los estados de agregación, fig. 12.3. Aunque de forma no completamente taxativa, los estados de agregación suelen describirse a través de las siguientes propiedades:

(a) Gases:

- Llenan el recipiente.
- (Generalmente) poseen elevada compresibilidad.
- Las moléculas ocupan posiciones al azar (a menos que estén muy cercanas).
- Esas posiciones varían rápidamente en el tiempo.
- Las distancias intermoleculares están dadas por el azar (aproximación que falla al acercarse a una separación del orden de sus propio diámetro).

(b) Líquidos:

- Poseen volumen “propio” (son poco compresibles).
- Carecen de forma propia.
- Las moléculas ocupan posiciones al azar.
- Las posiciones varían en el tiempo.
- Las distancias intermoleculares no están al azar: son más bien constantes dentro de un estrecho margen.

(c) Sólidos:

- Forma propia.
- Volumen propio (poco compresibles).
- Los átomos ocupan posiciones más o menos fijas.

- Vibran en torno a la posición de equilibrio y experimentan movimientos discontinuos responsables de la difusión.

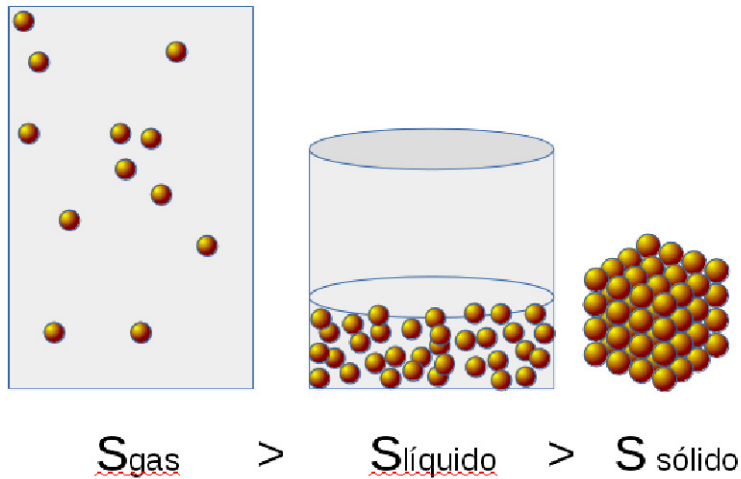


Figura 12.3: Incremento de entropía al pasar de sólido a líquido y de este a gas

Desde el punto de vista de este curso lo esencial es notar que la entropía crece al pasar de sólido a líquido y de este a gas.

$$S_{\text{Gas}} > S_{\text{Líquido}} > S_{\text{Sólido}}$$

### 12.1.2. Sólidos cristalinos, amorfos y cuasiperiódicos

Existen varios tipos de sólido:

**Cristalino:** Orden regular periódico.

**Amorfo o vidrio:** Desordenado y, en algunos aspectos, parecido a un líquido de alta viscosidad. Las posiciones atómicas podrían describirse como las del cuadro del centro de la figura anterior, fijas, al azar, pero con distancias interatómicas aproximadamente constantes.

**Cuasicristalino:** Orden regular no periódico, cuya existencia se acepta desde principios de la década de los 80. Si bien puede resultar algo difícil imaginar un orden de largo alcance no periódico, la figura 12.4 muestra que esto sí es posible.

En efecto, la figura puede imaginarse como un embañosado a realizarse usando solamente dos tipos de rombos, uno estrecho y el otro más ancho. Una vez colocado el primero, hay una y sólo una manera de llenar el plano con ellos sin dejar huecos, pero no hay ninguna traslación ni rotación (no triviales) que haga coincidir la figura consigo misma.

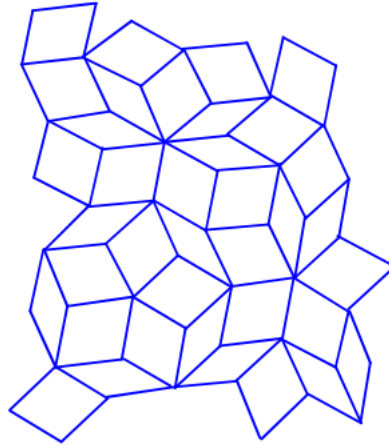


Figura 12.4: *Teselación con un orden regular no periódico*

Desde el punto de vista del orden y de la entropía el sólido monocristalino tiene la entropía mínima, seguido por el cuasicristalino (hay más configuraciones dependiendo de la posición de la primera baldosa) siendo máxima la del sólido amorfo. Las dos últimas fases (cuasicristal y sólido amorfo) son fases metaestables, siendo el sólido cristalino la fase termodinámicamente estable. No se conoce, no obstante, una demostración general para esta afirmación. Las fases metaestables pueden tener tiempos de relajación indefinidamente largos: los vidrios egipcios continúan siendo tales.

### 12.1.3. Fases Cristalográficas

Muchos materiales, incluyendo elementos puros, pueden existir en diferentes estructuras cristalógicas con propiedades muy distintas. Un ejemplo es el carbono, con varias fases bien definidas:

#### Grafito:

- Negro.
- Conductor eléctrico.
- Blando, se exfolia en láminas.
- Estructura: plano de anillos hexagonales unidos débilmente entre sí, ver fig. 12.5.
- Barato.

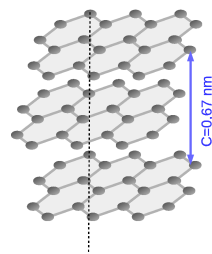


Figura 12.5: Estructura bidimensional del grafito.

**Diamante:** Ver fig. 12.6.

- Transparente.
- Muy buen aislador eléctrico.
- Muy duro.
- Estructura: red tetrahédrica.
- Caro.

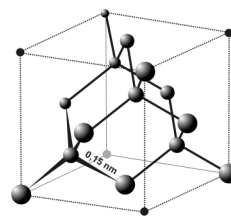


Figura 12.6: Estructura tridimensional del diamante.

**Fullereno o Futboleno:** Ver fig. 12.7.

- Aislante, las impurezas lo hacen superconductor.
- Esferas duras independientes (rodamientos ideales).
- Estructura:  $C_{60}$ , poliedro cuyas caras son hexágonos y pentágonos con átomos de carbono en los vértices.
- Carísimo.

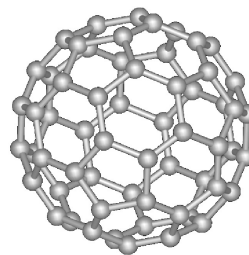


Figura 12.7: Molécula de fullereno.

En general los sólidos tienen varias fases diferentes que dependen de la temperatura y la presión (existe una decena de formas de hielo, incluso hielo caliente a poco menos de  $100^{\circ}C$ ).

### 12.1.4. Orden-desorden

El latón- $\beta$  es una aleación que contiene un 50% de átomos de  $Cu$  y un 50% de átomos de  $Zn$ , que se pueden ubicar en los vértices o en los centros de la red indicada en la figura. La aleación puede encontrarse en varios estados macroscópicos diferentes:

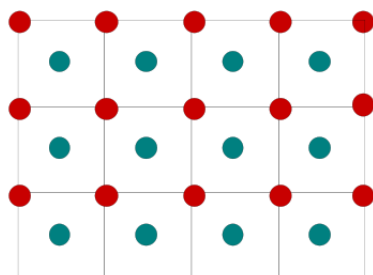


Figura 12.8: Estructura ordenada del latón  $\beta$

- (I) Completamente ordenada, como en la figura 12.8: los átomos de  $Cu$  en los vértices y los de  $Zn$  en los centros (o exactamente al revés).
- (II) Completamente desordenada: los átomos de  $Cu$  y de  $Zn$  indistintamente en los vértices o en los centros.
- (III) Parcialmente ordenada: una fracción  $\chi$  de los átomos de  $Cu$  en los vértices y el resto en los centros.

El sistema (latón  $\beta$ ) se puede describir por el *parámetro de orden*  $\chi$ .

Dentro de la misma clase se encuentra una transición de fases bastante espectacular: la superconductividad. Los metales poseen resistencia eléctrica, lo que significa que se disipa energía cuando circula una corriente eléctrica (efecto Joule). En algunos metales la resistencia eléctrica desaparece por completo por debajo de una cierta temperatura de transición  $T_c$ , como muestra la figura 12.9. La superconductividad desaparece también por efecto de un campo magnético intenso o una corriente elevada.

El descubrimiento de la superconductividad data de 1911, cuando *Kammerling Onnes* enfrió una muestra de mercurio con helio líquido. Las aplicaciones prácticas de la superconductividad están limitadas por las bajas temperaturas necesarias para alcanzar este estado, como lo indica la tabla 12.1. Uno de los usos más difundidos es en medicina, donde el intenso campo magnético usado en la tomografía de resonancia magnética nuclear es generado por imanes superconductores enfriados con helio líquido.

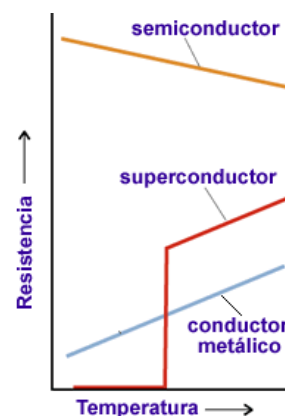


Figura 12.9: Transición de conductor a superconductor.



Tabla 12.1: *Temperaturas de transición superconductoras*

Material	Temperatura crítica	Año
$Hg$	4.15 K	1911
$YBa_2Cu_3O_{7-x}$	92 K	1987
$HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+x}$	130 K	1993
$Hg - Tl - Ca - Ba - Cu - O$	139 K	1995

Muy similar, desde el punto de vista termodinámico, es la transición superfluida del helio (IV) a 2,17 K. Por encima de esta temperatura el helio es un líquido normal. Por debajo es un *superlíquido*, líquido superfluido en el que se anula la viscosidad, con varias consecuencias notables:

- Una cuchara revolviendo una taza de helio superfluido no lo arrastrará en su movimiento.
- Al revés, si el líquido se hace girar en su estado normal ( $T > 2,17K$ ) y se enfría por debajo de esa temperatura rotando, permanecerá rotando indefinidamente.
- El helio encerrado en una taza trepará por las paredes y se derramará hacia el exterior, hasta que el nivel (altura) del líquido sea igual por ambos lados.

### 12.1.5. Otras fases

Existen muchas otras fases y transiciones entre ellas:

- Ferromagnética a paramagnética.
- Ferroeléctrica a paraeléctrica (asociado a una transición cristalográfica).
- Ordenamiento de cristales líquidos bajo un campo eléctrico externo.
- Sistemas bidimensionales (capas adsorbidas en superficies, estructura superficial, etc.)

### 12.1.6. Transiciones de fase

En los ejemplos anteriores se muestra que las propiedades de muchos sistemas físicos cambian apreciablemente frente a la variación pequeña de un parámetro externo (temperatura, presión, campo magnético). Se dice que un sistema experimenta una *transición de fase* si alguna de sus propiedades cambia *discontinua*mente frente a la variación de un parámetro intensivo.

---

## 12.2. Transiciones de fase de primer orden

### 12.2.1. Definición

Para fijar ideas, considerar la transición de líquido a sólido. Empíricamente se sabe que se puede tener o bien agua líquida, o bien hielo o bien una mezcla de los dos a presión atmosférica y  $0^\circ\text{C}$  ( $273,15\text{ K}$ ). Sin embargo, la entropía de las fases es diferente. Se dirá que una transición de fase es de *primer orden* si la entropía es discontinua con respecto a un parámetro intensivo. En este caso, hay solamente hielo si  $(T = 273,15 - \varepsilon\text{ K}, P_{atm})$  y solamente líquido, de mayor entropía, si  $(T = 273,15 + \varepsilon\text{ K}, P_{atm})$ . Entonces la entropía es una función discontinua de la temperatura.

### 12.2.2. Calor latente o entalpía de transición

Considerar nuevamente el caso de la transición hielo-agua líquida. La experiencia indica que para fundir el hielo es necesario calentarlo, es decir, entregarle energía térmicamente. Por otra parte, si la transición se realiza de modo reversible, la entropía transferida al sistema satisface  $dS = q/T$ . Como  $\Delta S = S_{agua} - S_{hielo} > 0$ , y la transición ocurre a la temperatura fija  $T = 273,15\text{ K}$ , se cumple:

$$\Delta S = \int ds = \int \frac{q_P}{T} = \frac{Q_{transición}}{T} = \frac{\Delta H_{transición}}{T}$$

Puesto que  $\Delta S \neq 0$ , debe ser  $Q_{transición} \neq 0$ , conforme con la evidencia empírica.  $Q_{transición}$  se denomina *calor latente* de la transición, y como esta ocurre a presión constante el calor coincide con la entalpía  $\Delta H$ , expresión que se prefiere en general. Usualmente se refiere a la unidad molar  $h = \Delta H_{transición}/\nu$ , donde  $\nu$  es el número de moles. Nótese que la entalpía de transición depende de la temperatura  $h = h(T)$ .

### 12.2.3. Transición líquido-vapor a temperatura constante

Considerar el experimento pensado de la la figura 12.10. El sistema líquido + vapor está separado de la atmósfera por medio de un pistón ideal, pero las paredes son diatérmicas, por lo que su temperatura es constante. Supóngase que el émbolo se empuja hacia abajo (con el dedo, por ejemplo), en un intento por aumentar la presión. La experiencia indica que esto no ocurre: la disminución forzada del volumen conduce a que una parte del vapor pase a la fase líquida, de modo que la presión sigue siendo constante e igual a la atmosférica, por lo que la transición ocurre a presión constante.

Lo anterior es una evidencia empírica que se generaliza afirmando que “fijar la temperatura implica fijar la presión de la transición”. En otras palabras, la evidencia experimental indica que si las dos fases coexisten en equilibrio, no se puede fijar independientemente la presión y la temperatura: el hecho de fijar una fija la otra, cosa que no ocurre en sistemas que consisten de una sola fase en los que es posible fijar la temperatura y la presión independientemente.

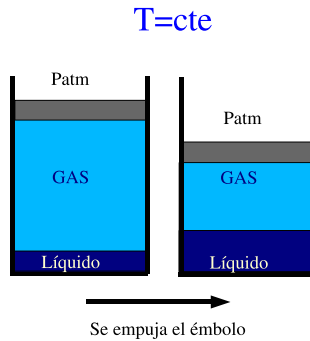


Figura 12.10: *Respuesta del líquido en equilibrio con el vapor frente a un cambio de volumen a temperatura constante*

### 12.2.4. Transición líquido-vapor a presión constante

Considerar ahora el calentamiento isobárico desde la fase líquido hasta la fase vapor, como se representa en la fig.12.11. Empíricamente se sabe que, al calentar el sistema hasta inmediatamente por debajo de la temperatura  $T_e$ , llamada “de ebullición”, éste permanece en la fase líquida<sup>2</sup>. Al alcanzarse la temperatura de ebullición, el líquido empieza a evaporar coexistiendo líquido y vapor. En este momento, el calentamiento **no** aumenta la temperatura del sistema: la energía suministrada se “invierte” en pasar líquido a vapor. Mientras coexisten líquido y vapor la temperatura es constante e igual a  $T_e$ . Una vez que todo el líquido se evaporó, el calentamiento ulterior sí aumenta la temperatura del sistema. Luego, al fijar la presión, se fija también la temperatura de la transición.

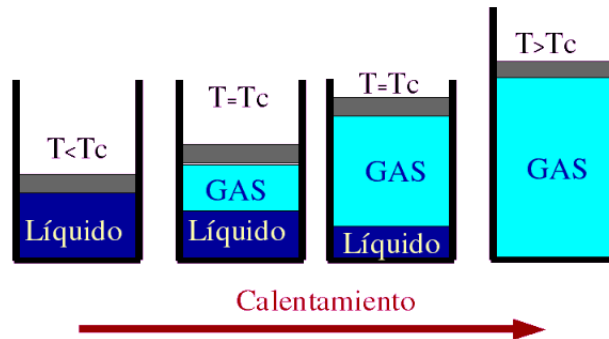


Figura 12.11: *Transición líquido-vapor a presión constante*

Puesto que el proceso es isobárico, se puede poner

$$\begin{aligned} \Delta E &= Q_{\text{transición}} - P\Delta V \\ \Delta(E + PV) &= Q_{\text{transición}} \\ \Delta H_{\text{transición}} &= Q_{\text{transición}} \end{aligned}$$

<sup>2</sup>En el caso de un recipiente abierto, como una olla, hay evaporación importante. Este experimento pensado se realiza en un recipiente aislado de la atmósfera.

y se habla de entalpía de transición.

### 12.2.5. Curva de equilibrio de fases en el plano $PT$

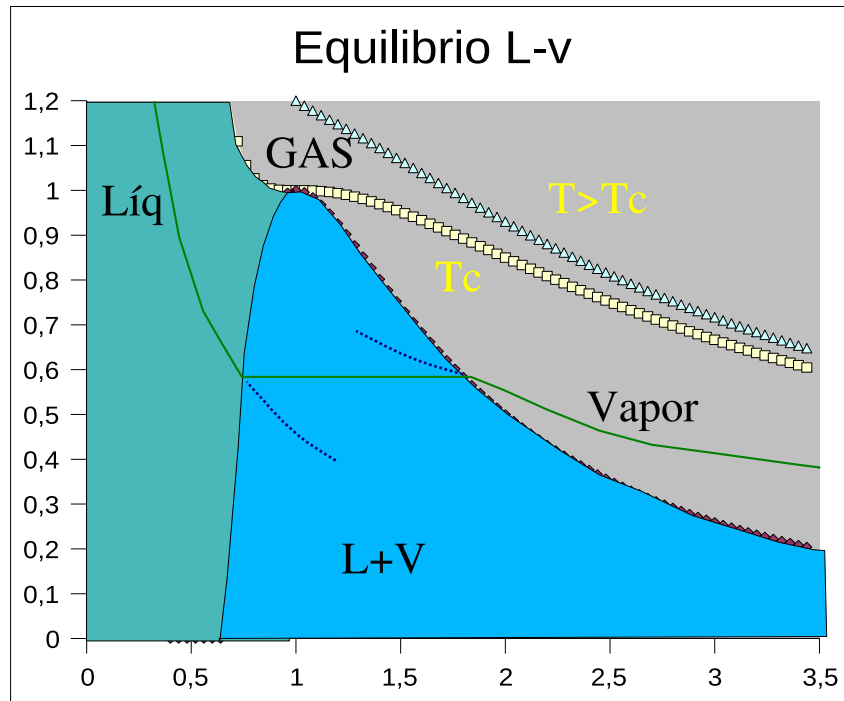
De lo discutido anteriormente se desprende que en una transición de fases solamente es posible fijar o bien la temperatura o bien la presión, pero no ambos a la vez. En ese caso queda fijada la presión, lo que significa que en la transición la presión determina la temperatura de la transición, o al revés. Generalmente se expresa la presión en función de la temperatura, definiéndose una curva  $P = P(T)$ , llamada *curva de equilibrio de fases*. Puntos del plano  $PT$  que caen fuera de la curva consisten en estados de una sola fase.

**Nota:** en el caso de los procesos reales, éstos no ocurren necesariamente a presión y temperatura constantes. Solamente se puede afirmar que, si se fija uno de estos parámetros, el otro queda determinado.

### 12.2.6. Transición líquido-vapor en el plano $Pv$ : punto crítico

Observaciones empíricas ( $v$  es el volumen molar)

- (a) Para cada gas existe una temperatura  $T_c$ , llamada crítica, por encima del cual es imposible licuarlo, sea cual sea la presión que se le aplique. De este modo las isothermas  $T > T_c$  representan siempre estados del gas como fase única.



- (b) Bajo  $T_c$ , a presión suficientemente baja, la sustancia se encuentra en la fase gaseosa. Esta fase se llama "vapor". Si se aumenta la presión a temperatura constante, se alcanza un valor al cual el vapor se empieza a condensar, coexistiendo vapor y líquido

---

en equilibrio. En estas condiciones el vapor se llama *vapor saturado* y el líquido *líquido saturado*. Mientras coexisten líquido y vapor, cualquier intento de reducir el volumen (a  $T = cte$ ) se traduce en transición desde el vapor al líquido, manteniéndose el sistema a presión constante.

- (c) Cuando todo el vapor se ha condensado, un ulterior intento de reducir el volumen se traduce en un gran aumento de la presión, debido a la escasa compresibilidad del líquido.
- (d) El punto crítico: nótese que en la zona interior a la “campana” de la figura coexisten líquido y vapor, y que la isoterma crítica  $T_c$  es tangente a la cúspide de la campana. La presión en ese punto se denomina presión crítica  $P_c$  y el volumen molar, volumen crítico  $v_c$ . Ese punto, llamado *punto crítico*, es singular, en el sentido que:
- En el punto crítico desaparece la diferencia entre vapor y líquido.
  - El volumen molar y, por lo tanto, la densidad del líquido y vapor, son iguales.
  - Se anula la entalpía de evaporación.
  - Se anula la tensión superficial. Esto significa que, por ejemplo, a medida que una gota de líquido se acerca al punto crítico, la energía para dividirla en fragmentos más pequeños desaparece, por lo que este fenómeno ocurre espontáneamente, dando lugar a la aparición de gran cantidad de pequeñas gotas, microscópicas, originando turbiedad en el sistema, fenómeno conocido como opalescencia crítica.
  - No hay punto crítico para las transiciones sólido-líquido o sólido-vapor, ya que éstas son siempre discontinuas.

## 12.3. Ecuación de Clapeyron

### 12.3.1. Equilibrio entre fases

El equilibrio entre dos fases (y equilibrio químico en general) entre dos sistemas constituidos por uno o más componentes químicos consiste en que a cada componente químico “le de lo mismo” estar en un sistema o en el otro (es una condición necesaria). Si no fuera así, habría una corriente de materia de un sistema al otro y, por definición, no estarían en equilibrio.

Podría pensarse que eso significa que la concentración del componente químico debiera ser la misma en los dos sistemas, pero un simple ejemplo muestra que no es así. Considérese un frasco tapado parcialmente lleno de agua. El agua se evaporará hasta que esté en equilibrio con el vapor. Sin embargo, las densidades (y por lo tanto la concentración, número de moléculas por unidad de volumen) son diferentes, siendo la del líquido sensiblemente superior a la del vapor. En equilibrio el número de moléculas que abandona el líquido para pasar al vapor es igual al número que recorre el camino inverso, por unidad de tiempo. Esto significa que energéticamente cuesta lo mismo poner una molécula

---

adicional en el vapor o en el líquido, luego

$$\left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{V,S}\Big|_{\text{líquido}} = \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{V,S}\Big|_{\text{vapor}}$$

La magnitud que debe ser igual en ambos lados coincide con la definición de potencial químico según la ec. (9.6) para un solo componente, luego, la condición de equilibrio es

$$\mu\Big|_{\text{líquido}} = \mu\Big|_{\text{vapor}}$$

Si bien esta relación se refiere al potencial químico por partícula, también se cumple para el molar y el másico. Usando ahora la ec. de Euler (9.54)

$$\mu = g$$

se concluye que la condición de equilibrio para una sustancia en dos fases diferentes “1” y “2” es:

$$g_1(P, T) = g_2(P, T) \quad (12.1)$$

en equilibrio se deben igualar las funciones de Gibbs molares.

### 12.3.2. Función de Gibbs

Una manera diferente de llegar a la misma conclusión anterior es recordar que

$$\begin{aligned} G &= E + PV - TS \\ dG &= VdP - SdT \end{aligned}$$

Si la transición de fase ocurre a presión y temperatura constantes, entonces  $dG = 0$  (lo que significa que la función de Gibbs molar de ambas fases es igual). Sea

$$g_i(P, T) = \frac{G_i(P, T)}{\nu_i}$$

donde  $\nu_i$  es el número de moles de la fase  $i$ . Sean  $x$  la fracción molar de la sustancia en la fase 1, y  $(1 - x)$  la fracción molar de la fase 2. Entonces la función de Gibbs (molar) del sistema completo será:

$$g = xg_1(P, T) + (1 - x)g_2(P, T)$$

Si  $P = cte$  y  $T = cte$ , la condición de extremo para  $g$  ( $dG = 0$ ) expresada como función de  $x$  conduce entonces a:

$$g_1(P, T) - g_2(P, T) = 0$$

*“Durante la transición las funciones de Gibbs molares de ambas fases son iguales” o “dos fases en equilibrio deben tener el mismo valor de la función de Gibbs molar”*

### 12.3.3. Ecuación de Clapeyron para transiciones de primer orden

Considerar la curva de equilibrio de fases en el plano  $PT$ , y dos puntos próximos sobre ella:  $(P, T)$  y  $(P + \Delta P, T + \Delta T)$ .

Se quiere derivar la pendiente de la curva. La condición derivada en la sección anterior debe cumplirse en ambos puntos, es decir:

$$g_1(P, T) = g_2(P, T)$$

y

$$g_1(P + \Delta P, T + \Delta T) = g_2(P + \Delta P, T + \Delta T)$$

o, restando:

$$g_1(P + \Delta P, T + \Delta T) - g_1(P, T) = g_2(P + \Delta P, T + \Delta T) - g_2(P, T)$$

si se desarrolla en serie de Taylor a primer orden se obtiene:

$$\left(\frac{\partial g_1}{\partial P}\right)_T \Delta P + \left(\frac{\partial g_1}{\partial T}\right)_P \Delta T = \left(\frac{\partial g_2}{\partial P}\right)_T \Delta P + \left(\frac{\partial g_2}{\partial T}\right)_P \Delta T \quad (12.2)$$

pero

$$dg = v dP - s dT$$

donde  $v$  y  $s$  son volumen y entropía molares. Entonces

$$\left(\frac{\partial g}{\partial P}\right)_T = v \quad y \quad \left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_P = -s \quad (12.3)$$

con lo que la ec. (12.2) queda:

$$v_1 \Delta P - s_1 \Delta T = v_2 \Delta P - s_2 \Delta T$$

Luego, la pendiente de la curva de equilibrio de fases es

$$\frac{\Delta P}{\Delta T} \rightarrow \frac{dP}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1} = \frac{\Delta s}{\Delta v}$$

donde  $\Delta s$  y  $\Delta v$  son los cambios de entropía y volumen molar en la transición de fases.

Finalmente,  $\Delta s = \frac{h}{T}$  donde  $h(T)$  es la entalpía de la transición, con lo que la pendiente de la curva de equilibrio de fases queda:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{h(T)}{T \Delta v} \quad \text{ecuación de Clapeyron.}$$

**Líquido-vapor:** el vapor siempre tiene mayor volumen que el líquido, luego  $\Delta v > 0$  y la pendiente de la curva es siempre positiva. Esto significa que un aumento de la presión induce un aumento de la temperatura de ebullición, fenómeno usado en la olla a presión.

**Sólido-líquido:** generalmente el líquido tiene mayor volumen que el sólido y la curva también tiene pendiente positiva. Una excepción importante es el hielo: el agua aumenta su volumen al congelarse, por lo que la pendiente es en este caso negativa: un aumento de presión disminuye la temperatura de fusión, al revés de lo que ocurre en la mayoría de los materiales. Esto genera una capa líquida entre un sólido fuertemente presionado sobre el hielo y éste, lo que hace su superficie resbaladiza.

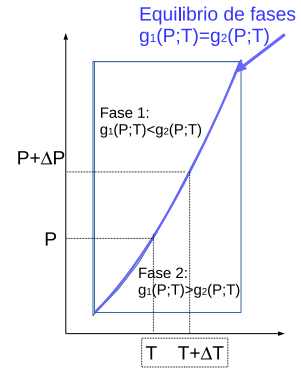


Figura 12.12: Derivación de la ec. de Clapeyron

---

### 12.3.4. Aproximación de Clausius-Clapeyron

La curva de equilibrio  $PT$  no se ha medido para todas las sustancias. La aproximación permitirá estimar  $P(T)$  si se conoce algunos puntos de la curva.

**Supuesto 1:**  $h(T)$  no depende de  $T$ , lo que es buena aproximación para intervalos reducidos de temperatura. Falla cerca del punto crítico, donde  $h$  se anula.

**Supuesto 2:** Se desprecia el volumen de la fase condensada frente al del vapor (falla por completo cerca del punto crítico).

**Supuesto 3:** El vapor saturado se describe con la ecuación del gas ideal, aunque se sabe que los gases se apartan del comportamiento ideal precisamente cuando están en equilibrio con el líquido.

Entonces

$$(1) \Delta v = v_{vapor}$$

$$(2) Pv_{vapor} = RT$$

con lo que:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{hP}{RT^2}$$

de donde se sigue que

$$\frac{dP}{P} = \left( \frac{h}{RT^2} \right) dT$$

usando  $h = cte$ , se puede integrar:

$$\ln P = -\frac{h}{RT} + cte$$

o equivalentemente

$$P_{vapor} = P_o e^{-\frac{h}{RT}}$$

que predice la presión del vapor en equilibrio con la fase condensada (líquido o sólido).

### 12.3.5. Humedad relativa

Es un parámetro que mide la capacidad de la atmósfera para aceptar agua, sin condensación. Si la presión de agua a cierta temperatura iguala a la presión del vapor en equilibrio con el líquido, se produce condensación. Esto justifica la definición:

$$\text{Humedad relativa}(\%) = 100 \frac{P_{H_2O}^{real}}{P_v^{eq}(T)},$$

donde  $P_v^{eq}(T)$  es la presión del vapor de agua en equilibrio con el líquido, también llamada presión de vapor saturado, mientras que  $P_{H_2O}^{real}$  es la presión parcial del vapor de agua en el aire (que es proporcional a la fracción molar del agua en el aire) y, a una temperatura



---

dada, puede variar desde 0 (aire muy seco) hasta  $P_v^{eq}(T)$ , aire saturado de humedad (sin perjuicio de la existencia de estados metaestables, sección 12.5). La misma cantidad de agua en la atmósfera, dada por  $P_{H_2O}^{real}$ , puede originar diferentes humedades relativas dependiendo de la temperatura.

El informe del tiempo suele proporcionar la humedad relativa (y no la absoluta), porque es la relativa la que percibimos. El *calor seco* se caracteriza por una baja humedad relativa, la transpiración se evapora rápidamente y debido a la elevada entalpía molar de evaporación del agua refresca la piel; en condiciones de baja humedad relativa la ropa tendida se seca rápidamente; la sensación de calor húmedo se asocia a humedades relativas altas en las que la transpiración no se seca y no refresca, experimentándose sensación de agobio, la ropa colgada no se seca, etc.

### 12.3.6. Punto de rocío

El punto de rocío es aquella temperatura a la cual partiendo de las condiciones ambientales (temperatura y humedad relativa) la humedad relativa alcanzará el 100% y el agua empezará a condensarse.

## 12.4. Número de fases en equilibrio

Anteriormente se vio que la coexistencia de dos fases se da solamente a lo largo de una curva en el plano  $PT$ , definida por la condición  $g_1(P, T) = g_2(P, T)$ . Esto significa que, si bien el sistema tiene dos grados de libertad ( $P$  y  $T$ ), estos se reducen a uno solo si coexisten dos fases.

Del mismo modo, si coexisten tres fases diferentes en equilibrio (punto triple) la coexistencia de las tres fases impone:

$$g_1(P, T) = g_2(P, T) \quad g_2(P, T) = g_3(P, T)$$

sistema de ecuaciones que equivale a la intersección de dos curvas y corresponde a un punto: tres fases coexisten en equilibrio solamente en un punto. Nótese que si se impone la coexistencia de cuatro fases en equilibrio, el sistema de tres ecuaciones y dos variables ( $P$  y  $T$ ) queda sobredeterminado, por lo que una sustancia pura carece de puntos cuádruples: no pueden coexistir cuatro fases en equilibrio (pero sí podrían hacerlo *fuera* del equilibrio). La regla de las fases extiende estos resultados.

### 12.4.1. Regla de las fases de Gibbs

Los razonamientos anteriores se pueden generalizar al caso en que el sistema consta de:

- $c$  componentes químicamente independientes.
- $f$  fases diferentes en equilibrio.

El problema es determinar de cuántos grados de libertad, es decir, el número  $n$  de variables, dispone el sistema. Sea  $x_{i,j}$  la fracción molar del componente  $i$ -ésimo,  $i = 1, \dots, c$ , en una fase dada, la  $j$ -ésima. Cada uno de los  $x_{i,j}$  es un grado de libertad, para cada fase, lo que arroja un total de  $c \cdot f$  variables, además de la presión y la temperatura, es decir  $c \cdot f + 2$ , pero no todas son independientes porque debe cumplirse dos tipos de restricciones.

- La primera restricción es que la suma de las fracciones molares en cada fase debe ser la unidad, luego:

$$\left. \begin{array}{l} x_{1,1} + x_{2,1} + \dots x_{c,1} = 1 \\ x_{1,2} + x_{2,2} + \dots x_{c,2} = 1 \\ \dots \\ x_{1,f} + x_{2,f} + \dots x_{c,f} = 1 \end{array} \right\} f \text{ filas}$$

Se trata de  $f$  ecuaciones que reducen el número de variables a  $cf+2-f = (c-1)f+2$ .

- Ahora se impone la condición de que existan  $f$  fases diferentes en equilibrio. Entonces, para cada componente químico independiente  $i$ , su función de Gibbs molar debe ser igual en todas las fases:

$$\left. \begin{array}{l} \overbrace{g_{1,1} = g_{1,2} = \dots = g_{1,f}}^{(f-1) \text{ igualdades}} \\ g_{2,1} = g_{2,2} = \dots = g_{2,f} \\ \dots \\ g_{c,1} = g_{c,2} = \dots = g_{c,f} \end{array} \right\} c \text{ filas, una para cada componente químico}$$

Aquí hay  $(f-1)c$  restricciones, que reducen el número de variables independientes a

$$n = (c-1)f + 2 - (f-1)c = cf - f + 2 - cf + c$$

o

$$n = c - f + 2 \tag{12.4}$$

expresión conocida como regla de las fases de Gibbs.<sup>3</sup>

Un ejemplo es el ya estudiado sistema de un solo componente,  $c = 1$ . Entonces  $n = 3 - f$ . Si coexisten dos fases,  $f = 2$ , hay un solo grado de libertad, lo que significa que solamente se puede elegir, por ejemplo, la temperatura. Si coexisten tres fases  $f = 3$  y el número de grados de libertad es 0, por lo que no se puede elegir ni la temperatura ni la

<sup>3</sup>La regla de las fases  $n + f - c = 2$  tiene la misma forma que el teorema de Euler para poliedros  $v - a + c = 2$ , donde  $v$  es el número de vértices,  $a$  el de aristas y  $c$  el de caras, pero parece no haber una relación entre ambos. Nótese que no tiene sentido un número nulo de vértices o de caras, pero sí lo tiene que el número de grados de libertad se anule. Ver, por ejemplo, <https://divisbyzero.com/2009/02/02/gibbs-phase-rule-and-eulers-formula/>, y <http://pubs.acs.org/doi/pdfplus/10.1021/ed039p512>

---

presión, estas están fijadas por las propiedades de la sustancia. Si se impone  $f = 4$  se obtiene un número negativo de grados de libertad, lo que no tiene sentido y significa que no pueden coexistir cuatro fases de una sustancia pura en equilibrio.

Otro ejemplo es determinar el número máximo de fases que puede coexistir en equilibrio en un sistema de  $c$  componentes. Este se obtiene cuando  $n = 0$ , o sea  $f = c + 2$ .

### 12.4.2. Teorema de Duhem

Si los  $c$  componentes químicos del sistema reaccionan a través de  $r$  reacciones químicas, cada una de ellas está asociada a una ecuación de equilibrio químico, lo que da  $r$  restricciones adicionales. En este caso la regla de las fases de Gibbs se generaliza a:

$$g = c - f - r + 2$$

Nótese que se reduce a la relación de Gibbs si se interpreta  $(c - r)$  como el número de componentes independientes.

## 12.5. Estados metaestables

Toda la discusión anterior se refiere a estados de equilibrio *estable*. Con cierta frecuencia se observa que una sustancia en una cierta fase, para fijar ideas, líquido, existe en dicha condición a una temperatura y presión en que debiera ser sólido. Posiblemente la experiencia doméstica más común es colocar líquidos en el congelador. Al extraer una bebida sobreenfriada del refrigerador, destaparla e intentar verterla en otro recipiente, se encuentra que solo se obtiene una escasa cantidad de líquido, quedando el resto como hielo dentro del recipiente. La explicación es que el recipiente contenía líquido sobreenfriado en un estado *metaestable* y el hecho de extraerlo, destapar la botella e intentar verterlo, entrega la energía de activación necesaria para que el sistema evolucione a la situación estable, en la que coexisten hielo y agua.

Ya más en general, la materialización de una transición de fase está sujeta a una limitación cinética. Así, por ejemplo, la condensación de un vapor requiere de colisiones entre las moléculas, necesarias para generar una gota estable (llamada supercrítica), lo que puede requerir un tiempo largo en un sistema adecuadamente preparado. En la práctica, la condensación de un vapor se inicia sobre partículas en suspensión (polvo) o sobre las paredes del recipiente. De modo similar es posible tener líquido sobrecalentado, sólido sobrecalentado, líquido sobreenfriado, etc. La fusión de los sólidos se inicia en la superficie, ya que las moléculas en esa región están menos fuertemente ligadas. Hace ya años que se logró sobrecalentar sólidos por el expediente de envolver pequeñas partículas con un material de mayor temperatura de fusión.

**Ejemplo:** un vaso de agua en el refrigerador se sobreenfría hasta  $T_0 = -18^\circ\text{C}$ , que es la temperatura del congelador. Al sacarlo, se agita ligeramente y evoluciona hasta el estado de equilibrio. Se pide determinar la fracción de hielo y agua líquida en el estado final, la temperatura final, y el cambio de entropía del sistema.

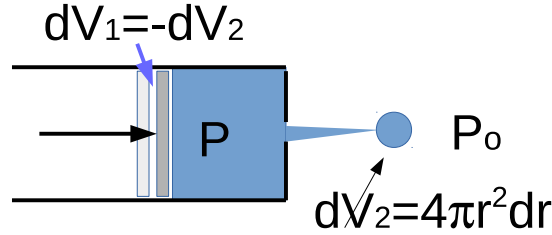


Figura 12.13: Incremento de presión en el interior de una gota.

### 12.5.1. Efectos de la tensión superficial

La discusión sobre transiciones de fase ignoró la existencia de una interfaz entre las fases, la que tiene asociada una energía interfacial  $\alpha$ , de modo que el medio realiza un trabajo  $w_A = \alpha dA$  sobre el sistema al incrementar su área en  $dA$ . La transición de fases conlleva la formación de una superficie entre ellas, a la que se asocia una energía interfacial que fue ignorada hasta ahora y produce varios efectos que se discute en esta sección.

### 12.5.2. Ecuación de Laplace-Young

Considerar primero el efecto sobre la presión interna del sistema. Para esto véase la figura 12.13, que representa una jeringa con una aguja, en cuyo extremo existe una gota esférica de radio  $r$ . Puesto que la gota, debido a la tensión superficial, tiende a reducir su volumen, para mantenerla es necesario que el líquido al interior de la burbuja y de la jeringa se encuentre a una presión  $P_{int}$  mayor que la atmosférica  $P_o$ . Ahora se considera un proceso cuasiestático en que se empuja el émbolo de modo que el radio de la gota crece a  $r + dr$ , con lo cual su volumen se incrementa en  $dV_2 = 4\pi r^2 dr$  (porque el volumen de una esfera es  $4\pi r^3/3$ ) y su área en  $dA = 8\pi r dr$  (porque el área de la superficie esférica es  $4\pi r^2$ ). El líquido se supone incompresible, lo que es bastante realista, por lo que el volumen  $dV_1$  barrido por el émbolo debe ser igual y de signo contrario al incremento de volumen de la gota:  $dV_1 = -4\pi r^2 dr$ . Se concluye que el trabajo volumétrico (o trabajo  $PdV$ ) realizado por el medio sobre el líquido es:

$$w_{PdV} = -P_{int}dV_1 - P_o dV_2 = (P_{int} - P_o)4\pi r^2 dr \quad (12.5)$$

Desde el punto de vista energético, el trabajo se invierte en incrementar la energía superficial en  $\alpha dA = \alpha 8\pi r dr$ <sup>4</sup>. Luego debe ser:

$$(P_{int} - P_o)4\pi r^2 dr = 8\pi \alpha r dr \quad (12.6)$$

$$P_{int} - P_o = 2\alpha/r. \quad (12.7)$$

Este resultado se conoce como ecuación de Laplace-Young.

<sup>4</sup>Una manera de visualizar esta igualdad es asimilando la gota con un resorte en el que se almacena energía potencial  $4\alpha r^2$

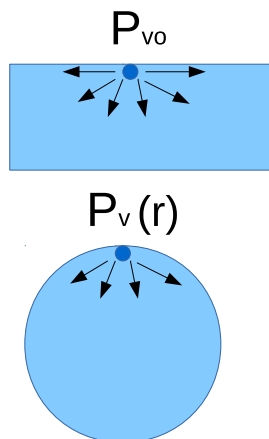


Figura 12.14: Las moléculas en la superficie de una gota muy pequeña están menos fuertemente ligadas que las de una superficie plana.

### 12.5.3. Presión de vapor de una gota

Como ilustra la figura 12.14, una molécula que se encuentre en la superficie de la interfaz líquido-vapor interactúa con las que se encuentran en sus proximidades en el seno del líquido. Si la superficie tiene una curvatura apreciable, como en una gota, el número de moléculas con que interactúa la molécula superficial es menor que en el caso de la interfaz plana, está menos fuertemente ligada al líquido y puede escapar más fácilmente del líquido, concluyéndose que la presión de vapor de equilibrio  $P_{eq}(r)$  con el líquido es *mayor* que la correspondiente a la superficie plana  $P_{eq}^o$ , que es la que se consideró en las discusiones anteriores. La derivación de la relación entre ambas presiones escapa al marco de estos apuntes, pero se cita el resultado para gotas pequeñas (suponiéndose que el vapor se comporta como ideal):

$$\ln \frac{P_{eq}(r)}{P_{eq}^o} = \frac{v_l}{RT} \left( P_{eq}(r) - P_{eq}^o + 2\frac{\alpha}{r} \right), \quad (12.8)$$

donde  $v_l$  es el volumen molar del líquido. En el caso de gotas pequeñas, esta expresión se aproxima a la *ecuación de Kelvin* para las gotas:

$$\ln \frac{P_{eq}(r)}{P_{eq}^o} = \frac{2v_l}{RT} \frac{\alpha}{r}. \quad (12.9)$$

El gráfico 12.15 muestra que dicho efecto solamente es significativo a escala nanométrica. Es conveniente destacar que ambas ecuaciones (12.7) y (12.9) son válidas para valores negativos de  $r$ , lo que se interpreta como curvatura negativa asociada a un menisco, como el que se forma en un capilar.

### 12.5.4. Vapor sobreenfriado

Considerar ahora  $\nu_o$  moles de vapor saturado, es decir, a punto de empezar a condensarse el a la fase líquida. Esto significa que, si  $g_1(P, T)$  es la función de Gibbs molar del

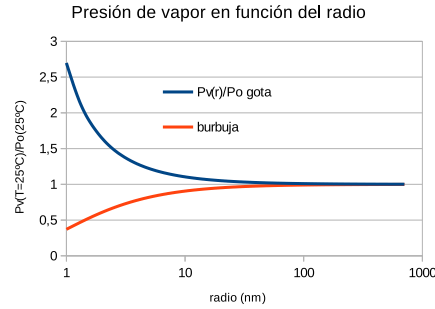


Figura 12.15: Presión de vapor en función del radio de una gota o burbuja.

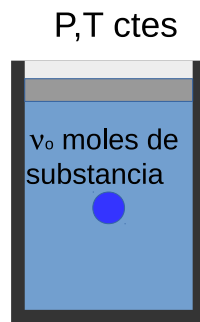


Figura 12.16: Gota virtual de radio  $r$  en un vapor sobreenfriado.

líquido y  $g_2(P, T)$  la del vapor, se cumple  $g_1(P, T) < g_2(P, T)$ . Para fijar ideas el vapor se imagina en el interior de un cilindro de paredes diatérmicas en contacto con una fuente térmica, separado del medio por medio de un émbolo ideal de masa despreciable que lo mantiene a presión atmosférica: en breve, el vapor se encuentra a presión y temperatura constantes. Si empieza a condensar (por haberse desplazado el émbolo ligeramente hacia abajo) se formará una gota en el seno del fluido, como indica la figura 12.16. Si el número de moles de líquido es  $\nu$ , entonces

$$\nu = \frac{M}{M_{\text{molecular}}} = \frac{\rho_1 V_{\text{gota}}}{M_{\text{molecular}}} = \frac{\rho_1 4\pi}{3M_{\text{molecular}}} r^3, \quad (12.10)$$

donde  $M_{\text{molecular}}$  es la masa molecular de la sustancia,  $\rho$  la densidad de la fase líquida y  $4\pi r^3/3$  es el volumen de una gota de radio  $r$ . La función de Gibbs total del sistema debe ahora considerar las contribuciones de:

1. La función de Gibbs de los  $\nu_0 - \nu$  moles en la fase vapor.
2. La función de Gibbs de los  $\nu$  moles en la fase líquida.
3. La energía asociada a la tensión superficial  $\alpha 4\pi r^2$ , que es el término que se había ignorado anteriormente:

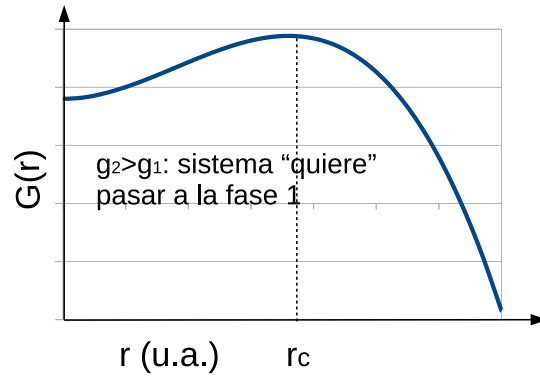


Figura 12.17: La función de Gibbs crece hasta un radio crítico para decrecer después.

$$G = (\nu_o - \nu)g_2 + \nu g_1 + \alpha 4\pi r^2 \quad (12.11)$$

$$= \nu_o g_2 - (g_2 - g_1) \frac{\rho_1 4\pi}{3M_{molecular}} r^3 + \alpha 4\pi r^2 \quad (12.12)$$

Si no existiera tensión interfacial, la función de Gibbs sería una función monótonamente decreciente del radio de la gota, por lo que su minimización (condición de equilibrio) se obtendría aumentando indefinidamente el radio  $r$  de la gota. Físicamente esto significa que la transición de fases de vapor a líquido se iniciaría espontáneamente. Por el contrario, el signo positivo de la tensión superficial hace que, a valores pequeños del radio, la función de Gibbs aumente con el tamaño de la gota, por lo que su minimización ocurre llevando el radio  $r$  a cero como en la gráfica 12.17. La función de Gibbs del sistema tiene un máximo si el radio alcanza el valor:

$$r_c = \frac{2\alpha}{\rho_1(g_2 - g_1)},$$

denominado radio crítico. Las gotas que se formen espontáneamente con radios inferiores al crítico son inestables y se reevaporarán, mientras que las de tamaño superior seguirán creciendo indefinidamente hasta que todo el vapor pase a líquido. Puesto que la formación de las gotas es un proceso aleatorio que depende de las colisiones moleculares, tarde o temprano alguna gota superará el tamaño crítico y se producirá la transición de fases. Si el experimento de sobreenfriamiento se lleva a cabo con cuidado, el sistema puede permanecer como vapor sobreenfriado por un período considerable (días).

Si se revisa el razonamiento anterior, en ninguna parte se ocupó el hecho que la fase 1 fuera el líquido y la 2 el vapor. Puede invertirse los papeles para describir un líquido sobrecalentado, en cuyo caso la *gota* es realmente una burbuja. Más aun, el razonamiento se aplica igualmente a la transición sólido-líquido o cualquier otra, por lo que es general.

---

### 12.5.5. Visión microscópica de la sobresaturación del vapor

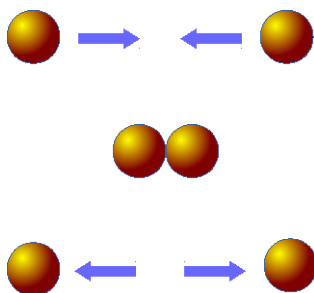


Figura 12.18: *Por conservación de energía la colisión de dos moléculas no conduce a un estado ligado.*

La visión microscópica permite asimilar de manera más intuitiva los procesos conducentes a la condensación de una fase y la existencia de la fase sobresaturada. En el caso del vapor, a primera vista pareciera que la conformación de una microgota se inicia con la colisión de dos moléculas en la fase vapor para formar una protogota constituida por dos moléculas, la que seguiría creciendo. Como se verá, eso no ocurre. Considerar la figura 12.18. Si las dos moléculas se encuentran inicialmente separadas, es porque tienen energía suficiente para superar la energía de atracción entre ellas que les permitiría formar un estado ligado. Debido a que la colisión conserva la energía, esta situación se mantiene antes de, durante, y después de la colisión, cuando las moléculas disponen de energía suficiente para separarse y lo hacen. Se concluye que una colisión de dos moléculas de vapor *es insuficiente para condensar a la fase líquida.*

Se desprende que para que la formación de una protogota se requiere de una colisión de *tres* moléculas, como se indica en la parte superior izquierda de la figura 12.19, evento de mucho más baja probabilidad, la que aumenta al aumentar la densidad del vapor y por ende su nivel de sobresaturación. Sin embargo, no *cualquier* colisión es apropiada. Si el sistema de tres moléculas dispone de energía suficiente para que estas sean libres (no formen un estado ligado) antes de la colisión, siguen disponiendo de ella después y el sistema en general vuelve a disgregarse como se muestra en la parte superior derecha de la misma figura. La formación de un estado con dos moléculas ligadas requiere de una colisión de tres cuerpos muy particular: debe ser tal que el exceso de energía se lo lleve la molécula del lado derecho dejando a las otras dos en el estado ligado, proceso aun más improbable.

La formación de esta protogota de dos moléculas no asegura la condensación: puede ser inestable frente a la colisión con una tercera molécula que pueda tener energía suficiente para disociar la protogota. Extrapolando se encuentra que una protogota de  $n$  moléculas, denominada núcleo, puede ser estable o inestable frente a la colisión con una molécula individual. A medida que el tamaño crece, se hace más estable, hasta que alcanza un tamaño *crítico* en el cual la probabilidad de decaer o crecer absorbiendo a la nueva molécula son iguales. Un núcleo más grande se denomina *supercrítico* y tiene mayor probabilidad de crecer que de decaer. La figura 12.20 ilustra el comportamiento de un núcleo supercrítico:



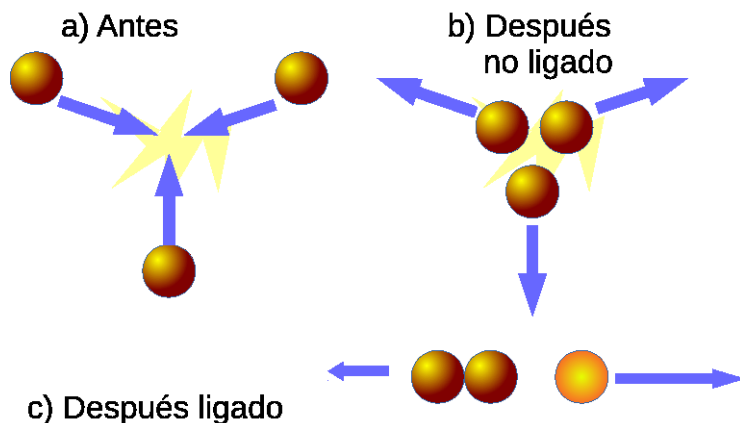


Figura 12.19: Colisión de tres partículas que puede o no conducir a un estado ligado.

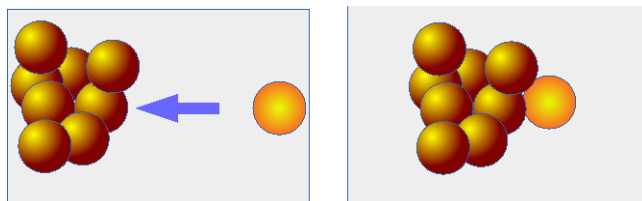


Figura 12.20: Comportamiento de un núcleo supercrítico frente a una colisión.

en general crece absorbiendo moléculas individuales y, eventualmente, chocando con otros núcleos.

En síntesis, la formación de una microgota *estable* requiere de procesos intermedios altamente improbables, por lo que su ocurrencia está asociada a fluctuaciones y puede transcurrir un tiempo largo (días enteros) antes de que el vapor sobresaturado condense a la fase líquida. Nótese que esta condición deja de ser efectiva en presencia de una superficie, puesto que si una molécula se adhiere a la misma es mucho más fácil (más probable) que la colisión de una segunda molécula en el mismo lugar u otro muy próximo dé lugar a la formación de la protogota adherida a la superficie. Generalmente la condensación se producirá sobre la superficie, como ocurre en un día muy húmedo en que la humedad se condensa sobre las paredes de los edificios, árboles y plantas.

## 12.6. Transiciones de Fase de Segundo Orden

Las transiciones de fase de primer orden se definen como aquellas en que la entropía de la sustancia es *discontinua*. La transición de segundo orden es aquella en que la entropía es continua a través de la transición, pero su derivada no, es decir,  $S(P, T)$  es continua en  $T$  a través de la transición, pero  $(\frac{\partial S}{\partial T})_P$  no lo es. Puesto que  $C_p = T (\frac{\partial S}{\partial T})_P$ , dichas transiciones se detectan como una discontinuidad en la capacidad térmica a presión constante. Estas transiciones son más suaves que las de primer orden. La entropía molar de

---

transición es  $\Delta s = \frac{h_o}{T_o}$ , donde  $h_o$  y  $T_o$  son la entalpía y la temperatura de la transición. Puesto que  $\Delta s = 0$  en la transición de 2º orden, también lo es  $h_o$ , por lo que dichas transiciones ocurren sin intercambio de calor con el medio (o “el calor latente de la transición es cero”).

Este tipo de transiciones ocurre en la práctica y es importante. Ejemplos son la transición superconductor en ausencia de campo magnético, la transición entre helio líquido normal y superfluido, etc. Nótese que la transición líquido-vapor es de primer orden, excepto en el punto crítico, donde es de 2º orden. La transición sólido-líquido siempre es de primer orden, porque al perder las moléculas su estructura regular se produce un aumento discontinuo de entropía.

El número asignado al orden de la transición deriva de la ec. (12.3), que muestra que la primera derivada de la función de Gibbs es la entropía. En las transiciones de primer orden esta es discontinua. En las de segundo orden la entropía es continua, pero la capacidad térmica a volumen constante, que es la temperatura por la derivada de la entropía, es discontinua. Se puede definir transiciones de orden  $n$  estableciendo que las primeras  $n - 1$  derivadas de la función de Gibbs con respecto a la temperatura a presión constante son continuas y la  $n$ -ésima discontinua.

# Capítulo 13

## Física estadística

### 13.1. Sistema a temperatura constante

La mayor parte del curso se ha basado en el estudio de sistemas aislados, en los cuales la condición de equilibrio está dada por el máximo de entropía y la energía está fija por tratarse de un sistema aislado. Existe una clase particularmente importante de sistemas no aislados, que son aquellos que se encuentran en equilibrio térmico con el medio, situación que se idealiza como un sistema (pequeño) en equilibrio térmico con una fuente térmica (grande), como se representa en la figura 13.1. En este caso la energía del sistema no está necesariamente fija, porque puede intercambiarla (térmicamente) con la fuente.

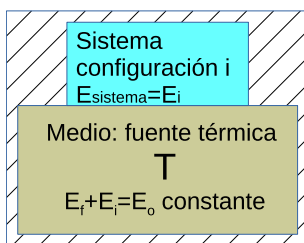


Figura 13.1: Sistema en equilibrio térmico con una fuente térmica

Si bien se acepta *a priori* que existe un valor promedio bien definido para la energía del sistema, debido al intercambio térmico aleatorio con la fuente la energía del sistema fluctúa y el problema de determinar la energía del sistema debe ser reemplazado por el problema de sus fluctuaciones. Dicho de otro modo, ya no tiene sentido preguntar *¿cuál es la energía del sistema?*, pregunta que debe ser reemplazada por *¿cuál es la probabilidad de que la energía del sistema asuma algún valor?*. Nuevamente el problema puede referirse a uno con sistemas aislados: el conjunto del sistema y el medio es un sistema aislado, por lo que si  $E$  es la energía del sistema y  $E_F$  la energía de la fuente, debe cumplirse  $E + E_F = E_o$ , donde  $E_o$ , la energía del universo local, es constante.

---

### 13.1.1. Probabilidad de una configuración

La figura 13.1 esquematiza un sistema cerrado (no intercambia materia) en equilibrio con una fuente térmica. En este caso el universo es la unión entre ambos:

$$U = Fuente \cup Sistema$$

Considerar la configuración  $i$ -ésima del sistema, la que tiene energía  $E_i$ . Sea  $P_i$  la probabilidad de encontrar al sistema en esa configuración. Antes de continuar es conveniente precisar que  $P_i$  no es la probabilidad de que el sistema tenga energía  $E_i$ , sino la de encontrar al sistema en la configuración rotulada por  $i$ : puede haber muchas configuraciones de igual energía. Debido a la conservación de la energía debe cumplirse:

$$E_F + E_{sistema} = E_F + E_i = E_o \quad \text{constante}$$

En su forma más elemental, es posible definir:

$$P_i = \frac{\text{Casos favorables}}{\text{Casos posibles}}$$

En este caso, son

- *Casos favorables* aquellos en que el universo se encuentra en una configuración favorable, lo que ocurre cuando el sistema se encuentra en la configuración  $i$ -ésima y el medio en cualquier configuración compatible, luego:
- *Casos favorables* =  $\Omega_F(\text{compatibles}) \times \Omega(\text{configuracion} = i)$  (las expresiones sin subíndice corresponden al sistema).
- Hay una sola configuración del sistema tal que este se encuentre en la  $i$ -ésima, por lo que  $\Omega(\text{configuracion} = i) = 1$
- Si el sistema se encuentra en la configuración  $i$ -ésima, cuya energía es  $E_i$ , la fuente se encuentra en cualquiera de sus configuraciones compatibles con la conservación de la energía del universo, es decir:  $\Omega_f(\text{compatibles}) = \Omega_f(E_F = E_o - E_i)$  con lo que el número de casos favorables es  $1 \times \Omega_f(E_F = E_o - E_i)$
- *Casos posibles* son todas las configuraciones posibles del universo  $\Omega_U$ , lo que lleva a:

$$P_i = \frac{1 \times \Omega_f(E_f = E_o - E_i)}{\Omega_U}$$

Al ser el sistema pequeño frente a la fuente térmica (es la definición de fuente térmica)  $E_i \ll E_o$ , lo que sugiere expandir la expresión anterior en serie de Taylor. Puesto que  $\Omega$  se incrementa muy rápidamente con la energía, no es recomendable expandir directamente en  $E_i$ , sino tomar logaritmo:

$$\ln P_i = \ln \Omega_f(E_o - E_i) - \ln \Omega_U$$

Multiplicando por la constante de Boltzmann  $k_B$  queda:

$$k_B \ln P_i = S_F(E_F = E_o - E_i) - S_U$$

donde  $S_F$  denota la entropía de la fuente térmica. La expresión puede expandirse en serie de Taylor en  $E_i$ :

$$S_F(E_F = E_o - E_i) = S_o + \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V|_F} \Big|_{E_o} \times (-E_i) = S_o - \frac{E_i}{T}$$

donde  $S_o = S(E_F = E_o)$  denota la entropía de la fuente cuando toda la energía se encuentra concentrada en la misma y se usó:

$$\left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V|_F} \Big|_{E_o} = \frac{1}{T_F} = \frac{1}{T}$$

donde  $T$  es la temperatura de la fuente, igual a la del sistema, por estar ambos en equilibrio térmico y no requiere subíndice. Luego

$$k_B \ln(P_i) = S_o - \frac{E_i}{T} - S_U$$

$$P_i = \exp\left(\frac{S_o}{S_U}\right) \times \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right)$$

El cociente  $S_o/S_U$  no depende del índice  $i$  y es por lo tanto una constante. Su exponencial es por lo tanto también una constante que se denota por  $C$ , con lo que:

$$P_i = C \times \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right) \quad (13.1)$$

$C$  es constante en el sentido que no depende de la configuración  $i$ , pero sí es una función de la temperatura.

### 13.1.2. La suma sobre estados $\mathbf{Z}$

El sistema debe estar en alguna de sus configuraciones  $i = 1, \dots, \Omega$ , lo que se expresa mediante la condición de normalización:

$$\sum_{i=1}^{\Omega} P_i = 1, \quad (13.2)$$

o bien

$$C \sum_{i=1}^{\Omega} \exp(-E_i/k_B T) = 1 \quad (13.3)$$

Es conveniente definir la función *suma sobre estados*,  $Z$ , como

$$Z(T) = \sum_{i=1}^{\Omega} \exp(-E_i/k_B T) \quad (13.4)$$

Nótese que la expresión *suma sobre estados*<sup>1</sup> indica exactamente cómo se procede: se suma sobre todos las configuraciones  $i$ . Si existe degeneración, es decir, varias configuraciones diferentes tienen la misma energía, cada una de ellas contribuye a la suma con un término igual.

En términos de la función  $Z$ , y puesto que  $C = 1/Z$ , la probabilidad (normalizada) de encontrar al sistema en su configuración  $i$  se expresa finalmente como:

$$P_i = \frac{\exp(-E_i/k_B T)}{Z} \quad (13.5)$$

- Notación: la expresión  $1/k_B T$  aparece con tanta frecuencia que es conveniente definir  $\beta = 1/k_B T$
- Ejemplo (artificial, no corresponde a un sistema físico concreto sino que solamente ilustra cómo calcular  $Z$ ). Determinar  $Z$  y cada una de las probabilidades para un sistema que consta solamente de las tres configuraciones indicadas en las dos primeras columnas de la tabla:

configuración	Energía	$P_i$
1	$E_1 = 0$	$P_1 = \frac{1}{1+2\exp(-\beta\varepsilon)}$
2	$E_2 = \varepsilon$	$P_2 = \frac{\exp(-\beta\varepsilon)}{1+2\exp(-\beta\varepsilon)}$
3	$E_3 = \varepsilon$	$P_3 = \frac{\exp(-\beta\varepsilon)}{1+2\exp(-\beta\varepsilon)}$

Según la definición de la suma sobre estados (13.4):

$$Z = \exp(-\beta E_1) + \exp(-\beta E_2) + \exp(-\beta E_3) = \exp(-\beta 0) + \exp(-\beta\varepsilon) + \exp(-\beta\varepsilon) = 1 + 2\exp(-\beta\varepsilon) \quad (13.6)$$

Con lo que:

$$P_1 = \frac{1}{1 + 2\exp(-\beta\varepsilon)}, \quad y \quad P_2 = P_3 = \frac{\exp(-\beta\varepsilon)}{1 + 2\exp(-\beta\varepsilon)}$$

Es interesante notar que si la temperatura tiende a cero, entonces  $P_1 \rightarrow 1$  y  $P_2 = P_3 \rightarrow 0$ , es decir, el sistema se encuentra con certeza en su configuración de energía mínima. Por otra parte, si la temperatura se hace muy grande (no necesariamente tiende a infinito, basta con que  $k_B T \gg \varepsilon$ ), entonces las tres probabilidades tienden a  $1/3$ , es decir, a temperaturas elevadas todas las configuraciones son equiprobables: las altas temperaturas *borran* las diferencias entre las configuraciones.

- El mismo ejemplo permite ilustrar otro aspecto: determinar la probabilidad de que el sistema tenga energía 0 ó energía  $\varepsilon$ . Naturalmente, como hay una sola configuración de energía 0, debe ser  $P(E = 0) = P_1$ . Como hay dos configuraciones de energía  $\varepsilon$ , entonces  $P(E = \varepsilon) = 2P_2$ .

<sup>1</sup> $Z$  suele denominarse *función de partición* en la literatura anglosajona

- Ahora se puede calcular la energía promedio como:

$$\bar{E} = E_1 P_1 + E_2 P_2 + E_3 P_3,$$

que, como  $E_1 = 0$  y  $P_2 = P_3$  se reduce a  $\bar{E} = 0 + 2\varepsilon P_2$  :

$$\bar{E} = \frac{2\varepsilon \exp(-\beta\varepsilon)}{1 + 2 \exp(-\beta\varepsilon)} = \frac{2\varepsilon}{\exp(\beta\varepsilon) + 2}$$

Notar que si la temperatura tiende a cero ( $\beta \rightarrow \infty$ ) la energía promedio tiende a cero, mientras que a temperaturas elevadas ( $\beta\varepsilon \ll 1$ ) la energía promedio tiende a  $2\varepsilon/3$ .

- Un último ejemplo es determinar la suma sobre estados para un *oscilador armónico cuántico*, cuyas configuraciones  $i = 0, 1, \dots$  están determinadas por sus energías

$$E_i = (i + 1/2)\hbar\omega_o \quad (13.7)$$

donde  $\omega_o$  es la frecuencia (clásica) del oscilador y  $\hbar$  la constante de Plank  $\hbar = h/2\pi$ . Aplicando la definición de  $Z$  (13.4):

$$Z = \sum_{i=0}^{\infty} \exp[-\beta(i + 1/2)\hbar\omega_o] = \exp(-\beta\hbar\omega_o/2) \sum_{i=0}^{\infty} \exp[-i(\beta\hbar\omega_o)]$$

Definiendo  $x = \exp[-(\beta\hbar\omega_o)]$  se reconoce que la suma es una serie geométrica  $1 + x + x^2 + x^3 + \dots = 1/(1 - x)$ , por lo que finalmente queda:

$$Z_{\text{Oscilador armónico}} = \frac{\exp(-\beta\hbar\omega_o/2)}{1 - \exp(-\beta\hbar\omega_o)} = \frac{1}{\exp(\beta\hbar\omega_o/2) - \exp(-\beta\hbar\omega_o/2)} \quad (13.8)$$

### 13.1.3. Sistemas independientes

Considerar el caso en que un sistema puede considerarse como la unión de dos subsistemas 1 y 2 independientes en que la energía asociada a una configuración de uno de ellos no se ve afectada por la energía del otro subsistema. Notar que no es indispensable que ambos ocupen volúmenes independientes, a modo de ejemplo se puede considerar una caja que contenga dos moléculas independientes: al estar en equilibrio térmico la energía de cada una es independiente de la de la otra. Si uno de los subsistemas se caracteriza por las configuraciones  $i$  con  $i = 1, 2, \dots, \Omega_1$  y el otro por las configuraciones  $j$  con  $j = 1, 2, \dots, \Omega_2$ , el sistema completo se caracteriza por las configuraciones  $i, j$  de modo que la energía de esta configuración es  $E_{i,j} = E_i + E_j$ , donde se usó el hecho que la energía es aditiva y la

independencia de los subsistemas. Luego la suma sobre estados es

$$Z = \sum_{i=1, j=1}^{i=\Omega_1, j=\Omega_2} \exp(-\beta E_{i,j}) \quad (13.9)$$

$$= \sum_{i=1, j=1}^{i=\Omega_1, j=\Omega_2} \exp(-\beta(E_i + E_j)) \quad (13.10)$$

$$= \sum_{i=1}^{i=\Omega_1} \sum_{j=1}^{j=\Omega_2} \exp(-\beta(E_i + E_j)) \quad (13.11)$$

$$= \sum_{i=1}^{i=\Omega_1} \exp(-\beta(E_i)) \sum_{j=1}^{j=\Omega_2} \exp(-\beta(E_j)) \quad (13.12)$$

$$= Z_1 Z_2 \quad (13.13)$$

Se generaliza inmediatamente al caso de  $N$  sistemas  $1, 2, 3, \dots, N$  donde

$$Z_{N \text{ independientes}} = Z_1 Z_2 \dots Z_N. \quad (13.14)$$

En particular, si los  $N$  sistemas son iguales, entonces  $Z_N = Z^N$  es la suma sobre estados del sistema completo, siempre que sean sistemas iguales distinguibles. En el caso que sean indistinguibles es preciso notar que, por ejemplo, la configuración en que el subsistema 1 se encuentra en  $i$  mientras que el subsistema 2 en  $j$ , es físicamente indistinguible si se intercambian  $i$  y  $j$ , por lo que habría términos sumados varias veces en  $Z$ . En este caso se debe dividir por el número de permutaciones  $N!$  con lo que quedaría:

$$Z_{N \text{ distinguibles}} = Z_1^N \quad (13.15)$$

$$Z_{N \text{ indistinguibles}} = \frac{Z_1^N}{N!} \quad (13.16)$$

### 13.1.4. Sistemas continuos

En el caso de sistemas continuos las configuraciones no se enumeran con un índice discreto  $i$  sino por medio de una variable continua  $x$ , y la energía es función de esta variable  $E_i \rightarrow E = E(x)$ . La expresión  $P_i$ , probabilidad de un evento discreto, se reemplaza por  $dP(x) = f(x)dx$ , que representa la probabilidad de que la variable de interés se encuentre en el intervalo  $[x, x + dx]$  en el caso unidimensional. Se usará la expresión *probabilidad de que la variable esté en torno a  $x$* . La función  $f(x)$  se denomina *densidad (de probabilidad)*.

1. *Suma sobre estados.* La definición (13.4) se generaliza a

$$Z = \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\beta E(x)) dx \quad (13.17)$$

En la práctica los límites de integración corresponden a aquella región en la cual se encuentra definida la energía en función de la variable  $E(x)$ .



2. *Probabilidad.* La probabilidad de que la variable  $x$  esté en torno a  $x$  será

$$dP(x) = \frac{\exp(-\beta E(x))}{Z} dz \quad (13.18)$$

Es inmediato notar que esta probabilidad está normalizada, es decir  $\int_{-\infty}^{\infty} dP(x) = 1$ .

3. Ejemplo: considerar una partícula de masa  $m$  constreñida a moverse a lo largo del eje  $z$  paralelo al campo gravitacional, entre las alturas  $z = 0$  y  $z = h$ , por ahora sin considerar la energía cinética.

Entonces la energía de la partícula es  $E(z) = mgz$  y la suma sobre estados es:

$$Z = \int_0^h \exp(-\beta mgz) dz = \frac{1 - \exp(-\beta mgh)}{\beta mg} \quad (13.19)$$

La probabilidad de encontrarla en torno a  $z$  será

$$dP(x) = \beta mg \frac{\exp(-\beta mgz)}{1 - \exp(-\beta mgh)} dz = f(z) dz \quad (13.20)$$

donde

$$f(z) = \beta mg \frac{\exp(-\beta mgz)}{1 - \exp(-\beta mgh)} \quad (13.21)$$

Si  $m$  es muy pequeño, como en el caso de una partícula de un gas liviano, la expresión para  $f(z)$  se reduce a  $1/h$ , indicando que la partícula puede encontrarse a cualquier altura y no *siente* el campo gravitacional (lo que deja de ser válido si la longitud  $h$  es suficientemente grande). Por el contrario, si la masa es grande, la expresión para la densidad de probabilidad es  $f(z) = \beta \exp(-\beta mgz)$  indicando que la partícula se encuentra en torno a  $z = 0$  y con un alcance vertical del orden de  $k_B T/mg$ .

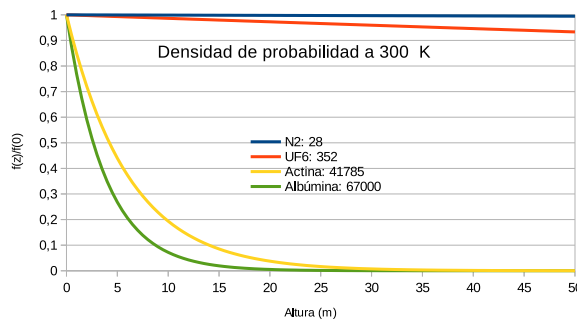


Figura 13.2: *Distribución de probabilidad en función de la altura para moléculas de diferentes masas*

La figura 13.2 muestra la densidad de probabilidad en función de la altura -normalizada con respecto a  $f(0)$  para conservar la escala- para diferentes gases confinados en una columna de altura  $h = 50 \text{ m}$ . En el caso del nitrógeno, de masa molecular 28, la distribución

es plana, notándose en cambio una leve concentración en la base de la columna para el hexafluoruro de uranio  $UF_6$  (masa molecular 352). Se coloca además como ejemplo dos proteínas, la actina (masa molecular 41785) presente en los músculos y la albúmina (masa molecular 67000). Si bien no se trata de gases, la distribución indicada sí se observaría si las proteínas estuvieran en solución, notándose una concentración mucho mayor en la base de la columna. Esta es la base para el uso de centrifugas para separar componentes de mayor masa molecular: si la centrifuga gira de modo que la aceleración centrípeta sea  $ng$ , el alcance vertical será  $k_B T / mng$ , mucho menor que el anterior si  $n$  es suficientemente grande. Notar que en la centrifuga no aparece un término  $mgz$  sino otro  $m\omega r^2$  debido a la rotación, por lo que los detalles del cálculo son diferentes.

### 13.1.5. Cálculo de promedios

Además de la energía, una configuración está caracterizado por varias otras magnitudes físicas. Considerar una magnitud  $Y$ , que asume el valor  $Y_i$  en la configuración  $i$ . Su promedio se denota  $\bar{Y}$  y se calcula como:

$$\bar{Y} = \sum_i Y_i P_i \quad (13.22)$$

Reemplazando la expresión (13.5) para la probabilidad queda:

$$\bar{Y} = \frac{1}{Z} \sum_i Y_i \exp(-\beta E_i) \quad (13.23)$$

### 13.1.6. Promedio de la energía

Un caso especial es el del cálculo del promedio de la energía, para lo cual se coloca  $Y = E$  en la expresión anterior:

$$\bar{E} = \frac{1}{Z} \sum_i E_i \exp(-\beta E_i) \quad (13.24)$$

Notando que  $E_i \exp(-\beta E_i) = -\partial \exp(-\beta E_i) / \partial \beta$  y que la derivada conmuta con la suma, esta se puede reescribir como:

$$\bar{E} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} \sum_i \exp(-\beta E_i) \quad (13.25)$$

Reconociendo que la suma es precisamente la suma sobre estados definida en (13.4) se puede escribir finalmente:

$$\bar{E} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial (\ln Z)}{\partial \beta} \quad (13.26)$$

---

## 13.2. Fluctuaciones

Al estar los valores de una magnitud física  $Y$  determinados por una probabilidad, no solamente es de interés su promedio sino también cuánto se desvía esta magnitud de dicho promedio. Esto se describe por medio de la variable  $Y - \bar{Y}$  que en cada configuración  $i$  asume el valor  $Y_i - \bar{Y}$ . Es claro que el promedio de esta magnitud es cero, por lo que se conviene en calcular el promedio del cuadrado  $(\delta Y)^2$ , que es:

$$\overline{(Y - \bar{Y})^2} = \overline{(Y^2 - 2\bar{Y}Y + (\bar{Y})^2)}$$

Reconociendo que el promedio de una suma es la suma de los promedios y que el promedio de una constante -en este caso  $\bar{Y}$ - por una función es el producto de la constante por el promedio de la función, la expresión anterior queda:

$$\overline{(Y - \bar{Y})^2} = \overline{Y^2} - 2\bar{Y}\bar{Y} + \bar{Y}^2 = \overline{Y^2} - 2\bar{Y}\bar{Y} + \bar{Y}^2 = \overline{Y^2} - 2\bar{Y}^2 + \bar{Y}^2 = \overline{Y^2} - \bar{Y}^2 \quad (13.27)$$

Se define además (puesto que  $\overline{Y^2} > \bar{Y}^2$ ):

$$\Delta Y = \overline{(Y - \bar{Y})^2}^{1/2} = (\overline{Y^2} - \bar{Y}^2)^{1/2}, \quad (13.28)$$

que se demonina *desviación cuadrática media* de la variable  $Y$ .

### 13.2.1. Desviación cuadrática media de la energía

Usando (13.23) queda:

$$\bar{Y}^2 = \sum_i Y_i^2 P_i = \frac{1}{Z} \sum_i Y_i^2 \exp(-\beta E_i), \quad (13.29)$$

que en el caso de la energía se puede expresar como:

$$\bar{E}^2 = \frac{1}{Z} \sum_i E_i^2 \exp(-\beta E_i) = \frac{1}{Z} \sum_i \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \exp(-\beta E_i), \quad (13.30)$$

que se reduce fácilmente a:

$$\bar{E}^2 = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} \quad (13.31)$$

Combinando la expresión anterior con (13.28) y (13.26) queda

$$(\Delta E)^2 = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} - \left( \frac{\partial(\ln Z)}{\partial \beta} \right)^2 = \frac{\partial}{\partial \beta} \left( \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right) = \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} (\ln Z) \quad (13.32)$$

### 13.2.2. Desviación la energía en N subsistemas iguales

Considerar N subsistemas iguales, cada uno de ellos con una suma sobre estados  $Z_1$ . Conforme a una discusión anterior, la suma sobre estados del sistema completo será  $Z_N =$

$Z_1^N$ . Entonces la desviación cuadrática media de este sistema,  $(\Delta E_N)^2$ , estará dada según (13.32) por:

$$\begin{aligned}
 (\Delta E_N)^2 &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \left( \frac{1}{Z_1^N} \frac{\partial Z_1^N}{\partial \beta} \right) \\
 &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \left( \frac{N Z_1^{N-1}}{Z_1^N} \frac{\partial Z_1^N}{\partial \beta} \right) \\
 &= -N \frac{\partial}{\partial \beta} \left( \frac{1}{Z_1} \frac{\partial Z_1^N}{\partial \beta} \right) \\
 &= N(\Delta E_1)^2
 \end{aligned}$$

De lo anterior se desprende que  $\Delta E_N = N^{1/2} \Delta E_1$ , es decir, las fluctuaciones de la energía *crecen* al crecer el tamaño del sistema, pero lo hacen sublinealmente, con la raíz del número de subsistemas que, para fijar ideas, pueden ser partículas. Considerar ahora el valor promedio de la energía, de la ecuación (13.26) se desprende que  $\bar{E}_N = N \bar{E}_1$ . Tomando el cociente se tiene:

$$\frac{\Delta E_N}{\bar{E}_N} = \frac{N^{1/2} \Delta E_1}{N \bar{E}_1} = \frac{1}{N^{1/2}} \frac{\Delta E_1}{\bar{E}_1} = \frac{1}{N^{1/2}} f(T)$$

Es conveniente destacar que el cociente  $\Delta E_1 / \bar{E}_1$  no depende del tamaño del sistema ( $N$ ), sino que es solamente una función de la temperatura  $f(T)$ . Luego, las fluctuaciones *relativas* de la energía *disminuyen* al crecer el tamaño del sistema como  $1/N^{1/2}$ . Si las fluctuaciones se interpretan como *ruido* y  $\bar{E}_1$  como señal, la relación señal ruido disminuye como  $1/N^{1/2}$ . Para disminuir el ruido relativo a la mitad es necesario cuadruplicar el tamaño del sistema. En la práctica, más frecuentemente significa que si una medición se realiza en un cierto tiempo, duplicar su calidad (relación señal ruido) requiere cuadruplicar el tiempo de adquisición de datos.

### 13.3. Entropía y función de Helmholtz

La entropía y la función de Helmholtz pueden derivarse de la función suma sobre estados, la que contiene toda la información relativa a los estados de equilibrio del sistema.

---

### 13.3.1. Entropía

Mucho más atrás se definió la entropía de Gibbs por medio de la expresión (4.11), donde al cambiar  $x_i$  por  $P_i$  se obtiene:

$$\begin{aligned} S &= -k_B \sum_i P_i \ln(P_i) \\ &= -k_B \sum_i \left( \frac{\exp(-\beta E_i)}{Z} \right) (-\beta E_i - \ln(Z)) \\ &= \frac{k_B}{Z} \sum_i \left( \beta E_i \exp(-\beta E_i) + k_B \ln(Z) \frac{\sum_i \exp(-\beta E_i)}{Z} \right), \end{aligned}$$

donde en la última expresión se reconoce en el numerador la definición de suma sobre estados (13.4), que se cancela con el denominador. Adicionalmente se reconoce que  $E_i$  en el primer sumando puede bajarse tomando la derivada con respecto a  $\beta$  y:

$$\begin{aligned} S &= \frac{k_B \beta}{Z} \sum_i (-) \frac{\partial}{\partial \beta} \exp(-\beta E_i) + k_B \ln(Z) \\ &= -\frac{k_B \beta}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} \sum_i \exp(-\beta E_i) + k_B \ln(Z) \\ &= -\frac{k_B \beta}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} \beta Z + k_B \ln(Z) \\ &= -k_B \beta \frac{\partial \ln(Z)}{\partial \beta} + k_B \ln(Z) \\ &= k_B \beta \bar{E} + k_B \ln(Z) \\ &= \frac{\bar{E}}{T} + k_B \ln(Z) \end{aligned}$$

### 13.3.2. Función de Helmholtz

La función de Helmholtz está definida como  $F = E - TS$ , por lo que ahora

$$F = \bar{E} - TS = \bar{E} - T \frac{\bar{E}}{T} - k_B T \ln(Z) = -k_B T \ln(Z) \quad (13.33)$$



# Capítulo 14

## Teoría cinética de los gases

La teoría cinética de los gases describe su comportamiento en términos de determinar la cantidad de moléculas que se encuentran con una cierta velocidad, por lo que es de naturaleza estadística.

Se atribuye a Daniel Bernoulli haber postulado por primera vez que un gas se compone de gran número de partículas con movimiento aleatorio, idea prematura que no fue acogida por sus contemporáneos. Otros precursores fueron Lomonosov, Le Salle, Herapath, Waterston, Krönig, y el mismo Clausius, para ser finalmente reformulada por Maxwell y Boltzmann.

Básicamente consiste en considerar las moléculas de un gas como puntuales e independientes, despreciando sus interacciones. Estas, si son suficientemente débiles, pueden introducirse posteriormente como correcciones, presentándose un esbozo de aproximación (que da cuenta del tamaño molecular finito) en la sección 14.2 y siguientes.

### 14.0.1. Partícula libre en una caja

Considérese primero una partícula libre en una caja de volumen  $V$ , de modo que solamente tiene energía cinética. Ahora se trata de un sistema continuo en que cada configuración está caracterizado por seis variables, tres coordenadas y tres velocidades. La energía asociada a cada configuración se debe expresar en términos de estas seis variables, tres coordenadas y tres velocidades:  $E = E(\vec{x}, \vec{v}) = mv^2/2$ , no habiendo dependencia con respecto a las coordenadas por tratarse de una partícula libre. Aplicando la definición de suma sobre estados (13.17):

$$\begin{aligned} Z_1 &= \int_{\vec{x} \in V, \vec{v} \in R^3} \exp(-\beta m \vec{v}^2 / 2) d^3 x d^3 v \\ &= \underbrace{\int_{\vec{x} \in V} d^3 x}_{Z_V = V} \underbrace{\int_{\vec{v} \in R^3} \exp(-\beta m \vec{v}^2 / 2) d^3 v}_{Z_E = (2\pi k_B T / m)^{3/2}} \end{aligned}$$

La primera integral, que se denotará por  $Z_V$  es simplemente el volumen  $V$  del sistema. La segunda, que se denotará  $Z_E$  se puede calcular notando que  $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$  y se

puede, por lo tanto, separar en tres integrales iguales, lo que es igual a una de ellas elevada al cubo:

$$\begin{aligned}
 Z_E &= \int_{\vec{v} \in R^3} \exp(-\beta m \vec{v}^2 / 2) d^3 v \\
 &= \left[ \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\beta m v_x^2 / 2) dv_x \right]^3 \\
 &= \left[ (2k_B T / m)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-x^2) dx \right]^3 \\
 &= \left( \frac{2\pi k_B T}{m} \right)^{3/2} \\
 &= \left( \frac{2\pi}{m\beta} \right)^{3/2}
 \end{aligned}$$

donde se usó el cambio de variables  $x^2 = \beta m v_x^2 / 2$  y se reconoció la integral de Poisson de valor  $\pi^{1/2}$ . La suma sobre estados para la partícula libre encerrada en una caja de volumen  $V$  es entonces:

$$Z_1 = V \left( \frac{2\pi k_B T}{m} \right)^{3/2} = V \left( \frac{2\pi}{m\beta} \right)^{3/2} \quad (14.1)$$

La energía (cinética de traslación) promedio se calcula usando (13.26) lo que arroja  $\bar{E}_1 = 3k_B T / 2$  y  $\bar{v}^2 = 3k_B T / m$ . Nótese que usando (13.32) se encuentra que la fluctuación de la energía cinética traslacional de la partícula es  $(\Delta E_1)^2 = 3(k_B T)^2 / 2$  y la fluctuación relativa es entonces  $(\Delta E_1 / \bar{E}_1) = (k_B T)^{1/2}$ .

## 14.0.2. Distribución de velocidades de Maxwell Boltzmann

El problema es ahora determinar  $d^6 P(\vec{x}, \vec{v})$ , probabilidad de que las (seis) coordenadas de la partícula estén en torno a  $(\vec{x}, \vec{v})$ . Aplicando la expresión derivada anteriormente en la ec. (13.18):

$$d^6 P(\vec{x}, \vec{v}) = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) d^3 x d^3 v, \quad (14.2)$$

donde  $Z = V Z_E$ . En vista que no hay energía potencial, la probabilidad de encontrar la partícula en cualquier parte del volumen es la misma, por lo que solo es de interés calcular la probabilidad asociada a las velocidades. Integrando con respecto a las coordenadas espaciales se reobtiene el volumen  $V$  que se cancela con el que aparece en la suma sobre estados  $Z$ :

$$d^3 P(\vec{v}) = \frac{1}{Z_E} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) d^3 v = f_1(\vec{v}) d^3 v$$

donde se definió  $f_1(\vec{v})$  por:

$$f_1(\vec{v}) = \frac{1}{Z_E} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) \quad (14.3)$$



expresión conocida como *distribución de velocidades de Maxwell-Boltzmann*<sup>1</sup>.

Finalmente, si se considera un gas ideal constituido por  $N$  moléculas iguales que no interactúan entre ellas, y en vista que  $d^3P(\vec{v})$  es la probabilidad de que la velocidad se encuentre en torno a  $(\vec{v})$ , el número de moléculas con velocidades en torno a  $(\vec{v})$  será  $d^3N((\vec{v}) = N \times d^3P(\vec{v})$ , lo que se suele poner de la forma:

$$\frac{d^3N(\vec{v})}{N} = f_1(\vec{v})d^3v = \frac{1}{Z_E} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) d^3v = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) d^3v \quad (14.4)$$

### 14.0.3. Coordenadas esféricas

En este momento conviene introducir las coordenadas esféricas descritas en la figura 14.1:

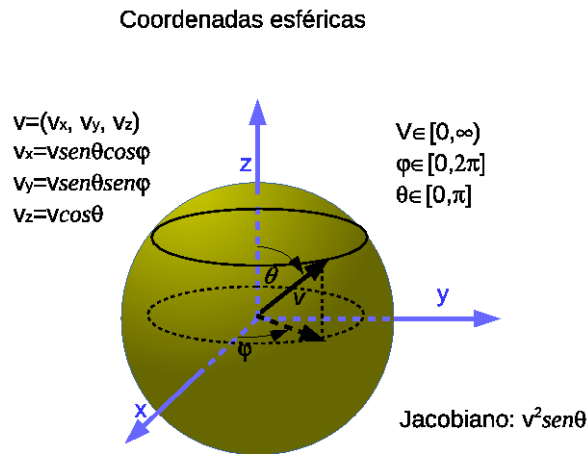


Figura 14.1: *Coordenadas esféricas*

$$\begin{aligned} v_x &= v \text{sen} \theta \cos \varphi \\ v_y &= v \text{sen} \theta \text{sen} \varphi \\ v_z &= v \cos \theta \\ v &= |\vec{v}| = (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)^{1/2} \end{aligned}$$

Observaciones:

- $v$  es el módulo de la velocidad, por lo que la condición  $v = cte$  define un casquete esférico de radio  $v$ .

<sup>1</sup>La nomenclatura estándar indica que esta función no es una distribución, sino una densidad de probabilidad. Por motivos históricos se continúa usando la expresión distribución en este caso, la que se mantendrá en estos apuntes.

- $\theta$  -denominado ángulo polar- se mide desde el eje vertical hasta el vector  $\vec{v}$ . La condición  $\theta = cte$  define un semicono de ángulo  $\theta$ , cuya intersección con la superficie  $v = cte$  se muestra en la figura como una curva continua de color negro (es una circunferencia de radio  $v \text{sen } \theta$ ).
- Finalmente  $\varphi$  -denominado ángulo azimutal<sup>2</sup>, es el ángulo medido desde el plano  $xz$  hasta al plano que contiene al eje vertical que pasa por el extremo del vector  $\vec{v}$ . La condición  $\varphi = cte$  define precisamente a dicho plano. La línea negra punteada es la proyección de la curva continua sobre el plano  $xy$ .
- El jacobiano de la transformación de esféricas a cartesianas es  $v^2 \text{sen } \theta$ , lo que equivale a decir que el *elemento de volumen* es  $d^3v = dv_x dv_y dv_z = v^2 \text{sen } \theta dv d\varphi d\theta$ <sup>3</sup>.

#### 14.0.4. Distribución del módulo de la velocidad

La probabilidad de que el módulo de la velocidad de encuentre en el intervalo  $[v, v + dv]$  se obtiene sumando, es decir, integrando, con respecto a todas las variables diferentes de  $v$ , los ángulos  $\theta$  y  $\varphi$ :

$$\begin{aligned}
 dP(v) &= \int_{\varphi=0}^{\varphi=2\pi} \int_{\theta=0}^{\theta=\pi} f_1(\vec{v}) d^3v \\
 &= \int_{\varphi=0}^{\varphi=2\pi} \int_{\theta=0}^{\theta=\pi} f_1(\vec{v}) v^2 \text{sen } \theta dv d\varphi d\theta \\
 &= 4\pi v^2 f_1(v) dv = f_2(v) dv
 \end{aligned} \tag{14.5}$$

La función  $f_2$  quedó definida por la última igualdad como  $f_2(v) = 4\pi v^2 f_1(v)$  y representa la distribución del módulo de la velocidad. El mismo resultado se puede obtener geoméricamente:  $d^3v$  es el elemento de volumen en el espacio de velocidades. El volumen de una esfera es  $4\pi v^3/3$ , por lo que el volumen entre dos casquetes esféricos separados una distancia  $dv$  es  $d(4\pi v^3/3) = 4\pi v^2 dv$ , que reproduce el resultado anterior. La figura 14.2 representa la función  $f_2(v)$  a 300 K para tres diferentes gases, el helio (uno de los más livianos), el nitrógeno (componente mayoritario del aire) y el radón, un gas noble raro (radiactivo), uno de los gases más pesados <sup>4</sup>.

<sup>2</sup>También *acimutal*, ambas formas son correctas

<sup>3</sup>La notación no está estandarizada, algunos autores escriben  $dv$ , otros  $d\vec{v}$ ,  $d(v_1, v_2, v_3)$ . Aquí se usará  $d^3v$  porque el superíndice ayuda a recordar cuántas veces hay que integrar

<sup>4</sup>el hexafluoruro de azufre  $\text{US}_6$  es uno de los gases más pesados a temperatura ambiente. El hexafluoruro de uranio  $\text{UF}_6$  <https://www.youtube.com/watch?v=mGh91oRdPDc&feature=youtu.be> lo es mucho más, pero a temperaturas superiores a la ambiente

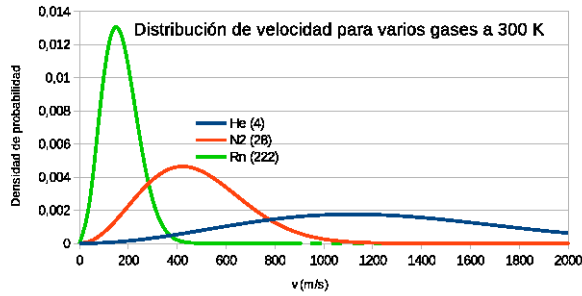


Figura 14.2: *Distribución de velocidades para varios gases a 300 K*

1. **Velocidad más probable**  $v_{MP}$ . Notar que la función  $f_2(v)$  definida por:

$$f_2(v) = 4\pi v^2 f_1(v) = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) \quad (14.6)$$

depende solo de  $v$ , es siempre no negativa, se anula cuando  $v = 0$  y tiende a cero si  $v \rightarrow \infty$ , por lo que debe tener un máximo el que, derivando con respecto a  $v$  e igualando a cero, se encuentra en:

$$v_{MP} = \left( \frac{2k_B T}{m} \right)^{1/2} = 1,414 \left( \frac{k_B T}{m} \right)^{1/2} \quad (14.7)$$

La interpretación de  $v_{MP}$ , denominado velocidad más probable, es que se trata del valor que aparecería con más frecuencia al realizar un gran número de medidas independientes de la velocidad. Nótese que este valor no tiene por qué coincidir -y no coincide- con la velocidad promedio  $\bar{v}$ .

2. **Velocidad media o promedio**  $\bar{v}$ . La velocidad promedio se calcula usando la expresión (13.22) modificada para el caso continuo, a saber

$$\begin{aligned} \bar{v} &= \int_{v=0}^{\infty} v dP(v) = \int_{v=0}^{\infty} v f_2(v) dv \\ &= 4\pi \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \int_{v=0}^{\infty} v^3 \exp\left(\frac{-mv^2}{2k_B T}\right) dv \\ &= \left( \frac{8k_B T}{\pi m} \right)^{1/2} = 1,596 \left( \frac{k_B T}{m} \right)^{1/2}, \end{aligned} \quad (14.8)$$

donde se usó el cambio de variables  $v = (2k_B T/m)^{1/2} x$  y la integral de la ec. (14.53).

3. **Velocidad cuadrática media**  $\bar{v}^2$ . El promedio del cuadrado de la velocidad se

calcula de forma análoga al promedio anterior:

$$\begin{aligned}\bar{v^2} &= \int_{v=0}^{\infty} v^2 dP(v) = \int_{v=0}^{\infty} v^2 f_2(v) dv \\ &= 4\pi \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \int_{v=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) v^4 dv \\ &= 3k_B T/m,\end{aligned}\tag{14.9}$$

y:

$$v_{CM} = (\bar{v^2})^{1/2} = \left( \frac{3k_B T}{m} \right)^{1/2} = 1,732 \left( \frac{k_B T}{m} \right)^{1/2}\tag{14.10}$$

donde se usó la expresión (14.56). El resultado ya era conocido con anterioridad. Notar que  $v_{MP} < \bar{v} < v_{CM}$ . Los valores para el nitrógeno a 300 K son  $v_{MP} = 422$ ,  $\bar{v} = 476$  y  $v_{CM} = 517$ , todos en m/s. Todos estos valores son un tanto superiores a la velocidad del sonido en el aire, lo que es consistente.

### 14.0.5. Teorema de equipartición de la energía

Considerar un sistema en que la energía depende cuadráticamente de  $N$  variables independientes:

$$E(x_1, x_2, \dots, x_N) = \sum_{i=1}^N a_i x_i^2$$

donde los  $a_i$  son constantes no nulas. La suma sobre estados se puede calcular fácilmente notando que al ser las energías separables el sistema puede considerarse como  $N$  subsistemas cada uno con energía  $E_i = a_i x_i^2$ . Luego la suma de estado del subsistema  $i$ -ésimo será:

$$Z_i = \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\beta a_i x_i^2) dx_i = \left( \frac{\pi}{\beta a_i} \right)^{1/2},$$

donde se usó la ecuación (14.53) para calcular la integral. Ahora se emplea la expresión (13.15)<sup>5</sup> para notar que:

$Z = Z_1 Z_2 \dots Z_N = \pi^{N/2} / [(\beta a_1)(\beta a_2) \dots (\beta a_N)]^{1/2}$ . Usando la expresión para la energía media (13.26):

$$\bar{E} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln(Z) = -\frac{\partial}{\partial \beta} \left( \frac{N}{2} \ln \pi - \frac{\ln a_1}{2} - \frac{\ln a_2}{2} \dots - \frac{\ln a_N}{2} - \frac{N}{2} \ln \beta \right)$$

Puesto que las derivadas de las constantes son nulas queda:

$$\bar{E} = \frac{N}{2\beta} = \frac{N}{2} k_B T,$$

<sup>5</sup>en este caso se puede usar indistintamente las ecuaciones 13.15 o 13.16, que es realmente la correcta, pues difieren en un término que se anula al derivar

expresión conocida como teorema de equipartición de la energía y que se describe bien en palabras diciendo: *a cada grado de libertad cuadrático le corresponde una energía promedio  $k_B T/2$* . Lo destacable es que el resultado es independiente de las constantes  $a_i$  mientras estas sean no nula. El teorema es realmente una aproximación asociada al comportamiento de partículas clásicas y falla al tratar de aplicarlo a sistemas más complejos, como se verá en la siguiente sección.

### 14.0.6. Aplicaciones del teorema de equipartición

**Moléculas monoatómicas** Los átomos se consideran en este modelo como puntuales, despreciándose los efectos asociados a su rotación, por lo que solamente poseen tres grados de libertad traslacionales  $r = 3$ . La aplicación del teorema significa que la energía promedio por molécula es  $3 \times k_B T/2$ , la energía promedio por mol será  $\bar{E} = 3N_A k_B T/2 = 3RT/2$ . Luego, su capacidad térmica molar a volumen constante será:

$$c_{V \text{ monoatomico}} = \left( \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2}R = 12,5 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}, \quad (14.11)$$

para todos los gases monoatómicos e independiente de la temperatura. La comparación con los valores experimentales para el argón y el helio <sup>6</sup> muestra que la predicción es un acierto del teorema de equipartición.

**Moléculas diatómicas rígidas** La figura 14.3 muestra un modelo de una molécula monoatómica “rígida”, donde este concepto se introduce de manera forzada para referirse a aquellas moléculas en las cuales el enlace químico es fuerte, lo que podría asignarse a enlaces dobles como en el  $C = O$ ,  $O = O$ , etc. En este caso la separación entre los átomos de la molécula se supone constante y esta, además de las tres traslaciones, puede rotar. Puesto que los átomos se suponen puntuales, el momento de inercia de la molécula con respecto al eje que pasa por ambos átomos se anula y solamente dos rotaciones contribuyen a la energía de rotación, de modo que hay cinco grados de libertad: tres traslacionales y dos rotacionales. Ello conduce a la capacidad térmica:

$$c_{V \text{ diatomico}} = \left( \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V = \frac{5}{2}R = 20,8 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}. \quad (14.12)$$

La comparación con los valores experimentales muestra los valores:  $H_2$ : de 20,4;  $N_2$ : 20,6;  $CO$ : 20,7;  $NO$ : 20,9 y  $O_2$ : 21,1 todos en  $\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ , lo que también muestra una buena capacidad de predicción del teorema.

**Moléculas diatómicas flexibles** En este caso se consideran moléculas diatómicas con un enlace más débil, que permite vibraciones, introduciéndose el concepto de flexibilidad de manera forzada, por cuanto no se provee de un criterio para establecer cuándo un enlace es “blando” o “duro”. De este modo se agrega un grado de libertad vibracional además de los traslacionales y rotacionales, aumentando el total a

$$r = 3_{\text{traslacional}} + 2_{\text{rotacional}} + 1_{\text{vibracional}} = 6,$$

<sup>6</sup><http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbasees/Tables/heatcap.html>

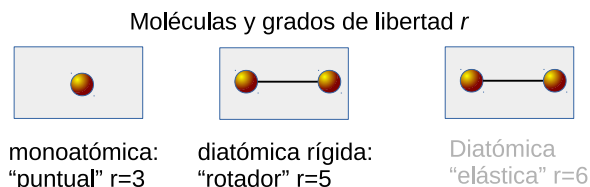


Figura 14.3: Modelos moleculares para aplicar el teorema de equipartición.

conduciendo a:

$$c_{V \text{ diatómico flexible}} = \left( \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V = \frac{6}{2}R = 24,9 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}. \quad (14.13)$$

En este caso la molécula de  $Cl_2$ , gas para el cual  $c_V = 24,8 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$  se ajusta bien a la predicción.

**Moléculas triatómicas rígidas no colineales** En este caso no hay un eje que pase por todos los átomos y los tres momentos de inercia son no nulos, por lo que hay tres grados de libertad traslacionales y tres rotacionales,  $r = 6$  y se recupera el resultado  $3R = 24,9 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ . La referencia de la nota al pie 6 indica para el  $H_2S$   $25,4 \text{ J/K}$ , lo que ya constituye una desviación significativa.

### 14.0.7. Fallas del teorema de equipartición

Como se observó en el párrafo anterior, la aplicación del teorema de equipartición falla en el caso de moléculas más complejas. Al examinar los valores de la capacidad térmica, estos no necesariamente corresponden a un múltiplo semientero de  $R$ . Esto obedece a dos razones. La primera es que las moléculas más complejas tienen grados de libertad internos -estados excitados- que no son cuadráticos. El segundo es mucho más profundo: la estadística de Maxwell-Boltzmann es realmente una aproximación, y corresponde a un límite particular de otras estadísticas cuyo origen es cuántico. Esta es la causa de otras divergencias mucho más serias, que se indican a continuación.

#### 1. Capacidad térmica de un sólido

Un sólido de  $N_A$  átomos puede considerarse como un "gas ideal de vibraciones", en el sentido que, en equilibrio, cada átomo realiza oscilaciones armónicas (si son suficientemente pequeñas) en torno a la posición de equilibrio, lo que da tres variables cuadráticas por átomo. La energía cinética de cada átomo depende cuadráticamente de las tres componentes de la velocidad, lo que agrega tres variables más, por lo que hay seis variables cuadráticas por átomo y  $6N_A$  variables para el sólido (estrictamente son unas pocas menos, porque el centro de masas no se mueve, pero se ignora este número frente a  $N_A$ ).

La energía promedio molar del sólido será, según el teorema de equipartición,  $\bar{E}_{mol} = (6/2)N_A k_B T = 3RT$  y la capacidad térmica molar  $c_V = 3R = 24,9 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$

---

para todos los sólidos (la expresión *molar* se aplica aquí por mol de átomos. Esta expresión se conoce como ley de Dulong y Petit<sup>7</sup>. El resultado no se aplica a todos los sólidos, fallando de manera severa en el caso del diamante, cuya capacidad térmica a temperatura ambiente es unas cinco veces menor, aunque tiende a un valor parecido a temperaturas que superan los 1000 K. La predicción también falla a temperaturas bajas, quedando en evidencia que se trata de una aproximación válida bajo ciertas condiciones solamente.

### 2. Capacidad térmica del gas de electrones

Si se considera a los electrones como partículas que no interactúan entre ellas (lo que curiosamente no es tan malo en ciertas circunstancias), su capacidad térmica sería la de un gas ideal monoatómico  $c_V = 3R/2 = 12,5 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ . Muchos metales se pueden describir como un sólido de iones positivos, en que cada átomo ha contribuido con un electrón que es libre de moverse dentro de la masa del metal. En este caso, su capacidad térmica debiera ser la asociada a los iones, dada por la ley de Dulong y Petit, más la de los electrones, lo que sumaría  $9/2R = 37,4 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ , lo que supera ampliamente lo observado.

La capacidad térmica asociada a los electrones, según los resultados experimentales, es dos órdenes de magnitud menor, lo que pone de manifiesto una falla garrafal del teorema de equipartición si se lo intenta aplicar a los electrones. El origen del fracaso es profundo, y no tiene tanto que ver con la interacción de Coulomb entre los electrones como con que estos no obedecen una estadística de Boltzmann (obedecen la estadística de Fermi-Dirac).

### 3. Gas de fotones

A fines del s. XIX no se había proporcionado aun una descripción apropiada de la radiación térmica, objeto del próximo capítulo. El intentar describir una región del espacio “llena” con campo electromagnético se enfrentó una dificultad mayúscula: el número de grados de libertad no está acotado y la energía promedio de la radiación, según el teorema de equipartición, ¡diverge!, lo que constituye una falla catastrófica. El origen del fracaso es similar al del caso de los electrones, la radiación térmica no obedece la estadística de Boltzmann sino la de Bose-Einstein.

## 14.1. Colisiones con las paredes del recipiente

Considerar la situación en que el recipiente que contiene al gas tiene un *pequeño* orificio por el que las moléculas pueden escapar, se determinará la tasa a la cual escapan en términos de moléculas por unidad de área y tiempo. La figura muestra esquemáticamente un sector de la pared en que se ha marcado una región de área  $A$  (no es necesariamente circular, aspecto irrelevante en esta discusión). La construcción geométrica es la siguiente: se considera un cilindro oblicuo imaginario de longitud  $v\Delta t$ , donde  $v$  es una velocidad

---

<sup>7</sup>La ley original, establecida por los químicos franceses Pierre Louis Dulong y Alexis Thérèse Petit, establecía que para la mayoría de los elementos el producto de su capacidad térmica por su masa atómica es una constante

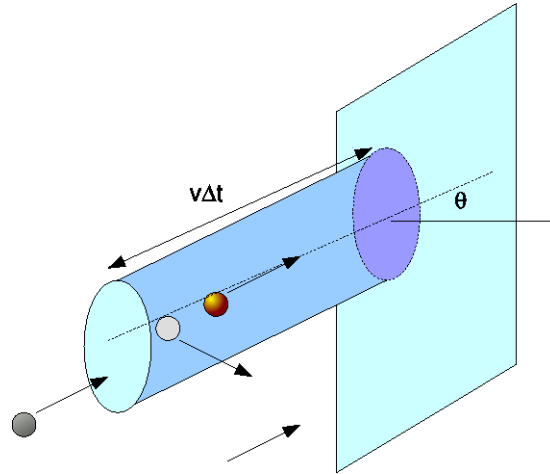


Figura 14.4: Colisiones contra la pared por unidad de área y tiempo.

molecular cualquiera y  $\Delta t$  un intervalo temporal. El cilindro está inclinado un ángulo  $\theta$  con respecto a la normal al muro del recipiente, de modo que su volumen, igual a la base  $A$  por la altura  $v\Delta t \cos \theta$  es  $\Delta V = Av\Delta t \cos \theta$ . Se define la *densidad de partículas*  $n$  (cuyas unidades son  $m^{-3}$  como:

$$n = \frac{N}{V}, \quad (14.14)$$

con lo que el número de moléculas en el volumen del cilindro es  $\Delta N = n\Delta V = nAv\Delta t \cos \theta$ .

### 14.1.1. Efusión

Ahora se consideran las condiciones para que una molécula choque contra el sector del muro interior al cilindro (que se visualiza como una elipse violeta en la figura). La molécula coloreada chocará con dicho sector en un tiempo menor que  $\Delta t$ . La molécula en gris interior al cilindro no lo hará, pues no se mueve en la dirección del eje  $y$  escapará del cilindro. La que se encuentra más a la izquierda se mueve en la dirección correcta, pero no alcanzará a llegar en el tiempo  $\Delta t$ . Finalmente, la que se encuentra más abajo se mueve por fuera del cilindro y chocará con el muro fuera de la región considerada. Se concluye que la condición para chocar es:

(estar dentro del cilindro)  $\wedge$  (moverse en torno a  $\vec{v}$ ).

Luego, el número de moléculas orientadas según  $\vec{v}$  que chocará con el sector de área  $A$  en el tiempo  $\Delta t$ ,  $d^3 \Delta N_{colisiones}$ , es el número de partículas en el volumen por la proba-



bilidad de que sus velocidades se encuentren en torno a  $\vec{v}$ ,  $d^3P\vec{v}$ :

$$\begin{aligned} d^3\Delta N_{colisiones} &= n\Delta V d^3P(\vec{v}) \\ &= (nAv\Delta t \cos\theta)(f_1(\vec{v}))d^3v \end{aligned}$$

Reemplazando

$$d^3v = v^2 \sin\theta dv d\varphi d\theta$$

queda

$$d^3\Delta N_{colisiones} = (nAv\Delta t \cos\theta) f_1(\vec{v}) v^2 \sin\theta dv d\varphi d\theta \quad (14.15)$$

donde se reconoce, al comparar con la ec.(14.5), la función  $f_2(v) = 4\pi v^2 f_1(\vec{v})$ , por lo que se puede escribir:

$$d^3\Delta N_{colisiones} = \frac{nA\Delta t}{4\pi} \cos\theta v f_2(v) \sin\theta dv d\varphi d\theta \quad (14.16)$$

Para obtener  $\Delta N_{colisiones}$ , el número total de partículas que chocan contra el sector de área  $A$  en el tiempo  $\Delta t$  sin importar su velocidad o dirección es necesario integrar con respecto a:

1. Todas las velocidades:  $v \in [0, \infty)$ .
2. Todos los ángulos acimutales  $\varphi \in [0, 2\pi]$
3. Todos los ángulos polares  $\theta$  que correspondan a moléculas que van hacia la pared, es decir  $\theta \in [0, \pi/2]$ , porque partículas que se mueven en direcciones con ángulo  $\theta > \pi/2$  lo hacen en sentido contrario. Luego

$$\Delta N_{colisiones} = \int_{v=0}^{\infty} \int_{\varphi=0}^{2\pi} \int_{\theta=0}^{\pi/2} \left( \frac{nA\Delta t}{4\pi} \right) \cos\theta v f_2(v) \sin\theta dv d\varphi d\theta \quad (14.17)$$

La integral con respecto al ángulo  $\varphi$  es directa y tiene el valor  $2\pi$ . Además:

$$\int_{\theta=0}^{\pi/2} \cos\theta \sin\theta d\theta = \frac{1}{2} \sin^2\theta \Big|_{\theta=0}^{\pi/2} = \frac{1}{2} \quad (14.18)$$

Luego la expresión para  $\Delta N_{colisiones}$  queda:

$$\Delta N_{colisiones} = (2\pi) \times \frac{1}{2} \times \frac{nA\Delta t}{4\pi} \int_{v=0}^{\infty} v f_2(v) dv \quad (14.19)$$

donde la expresión del lado derecho es la velocidad media  $\bar{v}$ , por lo que:

$$\Delta N_{colisiones} = \frac{nA\bar{v}\Delta t}{4} \quad (14.20)$$

Dividiendo ahora por  $A\Delta t$  y suponiendo que el sector de área  $A$  es un pequeño agujero, se desprende que la tasa de efusión es:

$$\begin{aligned}
\phi &= \frac{dN_{\text{efusión}}}{dA dt} = \frac{\Delta N_{\text{colisiones}}}{A \Delta t} \\
&= \frac{1}{4} n \bar{v} = \frac{P}{(2\pi m k_B T)^{1/2}},
\end{aligned} \tag{14.21}$$

donde la última expresión se obtuvo usando la ecuación de estado para el gas ideal  $PV = Nk_B T$  o  $P = (N/V)k_B T = nk_B T$  y el valor para la velocidad media  $\bar{v} = (8k_B T/\pi m)$  según el resultado de la ec. (14.8). El resultado anterior es aproximado, pero el origen de la inexactitud es difícil de percibir en este momento y se explicará en la sección 14.2.

### 14.1.2. Presión colisional

Ahora se calculará la fuerza y por ende la presión ejercida por las moléculas que chocan contra la superficie. Considerar la figura, en la que una molécula de masa  $m$  y velocidad  $v$  colisiona elásticamente con la pared, incidiendo (y rebotando) con un ángulo  $\theta$  con respecto a la normal.

La diferencia de momento lineal de la partícula (después de la colisión menos antes) es  $-2mv \cos \theta$ . Por conservación del momento lineal, el transferido a la pared por la colisión será  $\Delta p_1 = 2mv \cos \theta$ , donde el subíndice sirve para recordar que es el transferido por una molécula. Se sigue el momento transferido por todas las partículas que inciden con velocidad en torno a  $\vec{v}$ ,  $d^3 \Delta p$  es el número de partículas que lo hacen  $d^3 \Delta N_{\text{colisiones}}$  por el momento transferido por una de ellas, es decir:

$$\begin{aligned}
d^3 \Delta p &= \overbrace{(d^3 \Delta N_{\text{colisiones}})}^{\text{Vol. cilindro}} (\Delta p_1) = \overbrace{n(Av \Delta t \cos \theta)}^{\text{Distrib. velocidades}} \overbrace{(f_1(\vec{v}) v^2 \sin \theta dv d\varphi d\theta)}^{\Delta \text{momento}} (2mv \cos \theta) \\
&= 2nmA \Delta t \cos^2 \theta \sin \theta v^4 f_1(v) dv d\varphi d\theta,
\end{aligned} \tag{14.22}$$

donde se usó la expresión (14.15) para  $d^3 \Delta N_{\text{colisiones}}$ . Entonces el momento transferido a la pared por las partículas moviéndose con todas las velocidades y todas las direcciones ( $\theta < \pi/2$ ) es:

$$\begin{aligned}
\Delta p &= 2nmA\Delta t \left( \int_{\varphi=0}^{2\pi} d\varphi \right) \left( \int_{\theta=0}^{\pi/2} \cos^2 \theta \sin \theta d\theta \right) \int_{v=0}^{\infty} v^4 f_1(v) dv \\
&= 2nmA\Delta t (2\pi) \left( \frac{1}{3} \right) \int_{v=0}^{\infty} v^4 f_1(v) dv \\
&= \frac{nmA\Delta t}{3} \int_{v=0}^{\infty} v^2 [4\pi v^2 f_1(v)] dv \\
&= \frac{nmA\Delta t}{3} \int_{v=0}^{\infty} v^2 f_2(v) dv \\
&= \frac{nmA\Delta t}{3} v_{CM}^2 \\
&= \left( \frac{nmA\Delta t}{3} \right) \times \left( \frac{3k_B T}{m} \right) \\
&= nA\Delta t k_B T,
\end{aligned}$$

donde se reconoció el término entre paréntesis cuadrados como la distribución del módulo de la velocidad  $f_2(v)$ , apareciendo naturalmente el promedio de  $v^2$ , la velocidad cuadrática media obtenida en (14.9). La fuerza sobre el sector de pared es el momento transferido por unidad de tiempo, es decir

$$F = \Delta p / \Delta t = nmAk_B T$$

La presión es la fuerza por unidad de área:

$$P = F/A = nk_B T = (N/V)k_B T, \quad (14.23)$$

de donde se recupera la ecuación de estado del gas ideal  $PV = Nk_B T$ .

## 14.2. Propiedades de transporte

Hasta ahora se ha considerado al gas como estrictamente ideal, lo que da una buena descripción de los estados de equilibrio bajo las condiciones apropiadas: presiones bajas (hasta algunas veces la atmosférica) y temperaturas no demasiado bajas, de modo que el gas esté lejos de condensarse (sin perjuicio del uso de ecuaciones de estado más precisas). Existen propiedades fuera del equilibrio que no pueden ser descritas usando el modelo de gas ideal y requieren correcciones.

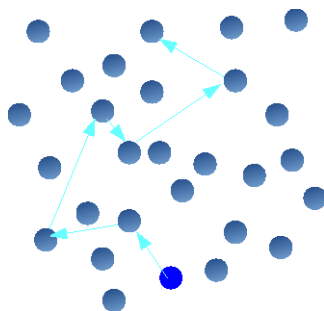


Figura 14.5: *Movimiento aleatorio de una molécula*

En esta sección se considerará un modelo de gas que obedece la función de estado del gas ideal pero cuyas moléculas tienen tamaño finito, permitiendo colisiones entre ellas, como lo indica esquemáticamente la figura 14.5. De no existir colisiones entre las moléculas, estas se moverían en línea recta (despreciando el efecto de la gravedad) y chocarían únicamente con las paredes del recipiente.

### 14.2.1. Sección eficaz

Si se supone que las moléculas tienen forma esférica, su sección transversal sería un disco de radio  $r$  y sección transversal  $2\pi r^2$ . La construcción de la figura 14.6 muestra que al moverse chocará con aquellas moléculas cuyo centro de masas se encuentre dentro de un cilindro de radio  $2r$ , cuya sección tendrá un área  $\sigma = 4\pi r^2$ , se trata de un área efectiva de choque que se denominará *sección eficaz* y que depende únicamente de las propiedades del gas.

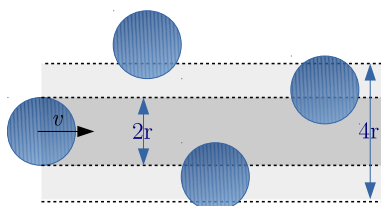


Figura 14.6: *Sección eficaz*

Más allá del hecho que las moléculas no tienen necesariamente forma esférica y de que el radio no está bien definido, este concepto permite calcular magnitudes macroscópicas como la constante de difusión, la conductividad térmica y la viscosidad, cuya medición experimental permite determinar  $\sigma$ <sup>8</sup>. Una preocupación más seria es si  $\sigma$  es realmente una constante o depende de la velocidad y la temperatura del gas, cuestión que no se discutirá aquí. Existen tablas con los valores estimados de la sección eficaz de varios gases comunes.<sup>9</sup>

<sup>8</sup>Existe un procedimiento formal para definir la sección eficaz, pero requiere conocer la ley de fuerzas de la interacción intermolecular.

<sup>9</sup>[http://chem.libretexts.org/Core/Physical\\_and\\_Theoretical\\_Chemistry/Kinetics/](http://chem.libretexts.org/Core/Physical_and_Theoretical_Chemistry/Kinetics/)

## 14.2.2. Camino libre medio

Se definen el camino libre medio  $\lambda$  como la distancia recorrida por una molécula entre dos colisiones sucesivas con otras moléculas, y el tiempo medio entre colisiones  $\tau$  de forma análoga. Su determinación precisa requiere encontrar las respectivas distribuciones de probabilidades, para calcular luego sus promedios, pero aquí se usará un cálculo aproximado usando la figura 14.6. Si se supone que la densidad de partículas es  $n = N/V$ , en un tiempo  $t$  la molécula de la izquierda barrerá un volumen  $vt$ , si se supone que se mueve con velocidad inalterada por las colisiones. Entonces chocará con todas las moléculas que se encuentren en el volumen  $\sigma vt$  y el número de colisiones será  $n\sigma vt$ . Si  $\tau$  se interpreta como el tiempo transcurrido hasta la primera de las colisiones, y se supone que la molécula se mueve con la velocidad media  $\bar{v}$ , será  $1 = n\sigma v\tau$ , de donde se despeja

$$\tau = \frac{1}{n\sigma\bar{v}} \quad (14.24)$$

También se puede definir la frecuencia media de colisiones (para cada molécula) como  $1/\tau$ , expresión que debe ser usada con precaución al considerar el gas completo porque incluye la colisión de dos moléculas y, para evitar contarlas dos veces, la frecuencia media de colisiones por unidad de volumen es  $n/(2\tau)$ . El camino recorrido en el tiempo  $\tau$  será  $\bar{v}\tau$ :

$$\lambda = \bar{v} \frac{1}{n\sigma\bar{v}} = \frac{1}{n\sigma} \quad (14.25)$$

Nótese que el camino libre medio no depende de la velocidad media y, por lo tanto, a densidad  $n$  constante, no depende de la temperatura. Las ecuaciones (14.24) y (14.25) contienen un error sistemático al considerar que solamente se mueve una de las moléculas, ya que la otra también lo hace. En lugar de la velocidad promedio  $\bar{v}$ , debe considerarse el promedio de la velocidad relativa, que es  $\sqrt{2}\bar{v}$ , derivación disponible en internet<sup>10</sup>. De este modo los valores correctos son:

$$\tau = \frac{1}{\sqrt{2}n\sigma\bar{v}} \quad (14.26)$$

y

$$\lambda = \bar{v} \frac{1}{\sqrt{2}n\sigma\bar{v}} = \frac{1}{\sqrt{2}n\sigma} = \frac{1}{\sqrt{2}\sigma} \frac{kT}{P} \quad (14.27)$$

donde la última expresión exhibe la dependencia con respecto a la presión y la temperatura.

Las moléculas, excepto las de los gases monoatómicos y algunas muy simétricas, no son esféricas. Es posible relacionar propiedades predichas usando la sección eficaz  $\sigma$  con las medidas experimentalmente (por ejemplo, la conductividad térmica) de donde se determina el valor de  $\sigma$ . De este modo las tablas<sup>9</sup> indican que la sección eficaz de la molécula de nitrógeno es  $\sigma_{N_2} = 0,43 \text{ nm}^2$ . Usando este valor y la expresión  $\sigma = 4\pi r^2$  se calcula

Modeling\_Reaction\_Kinetics/Collision\_Theory/Collisional\_Cross\_Section

<sup>10</sup><http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbasees/Kinetic/menfre.html>

un diámetro efectivo o equivalente de 0,37 nm. Con estos valores se puede calcular el camino libre medio a presión atmosférica  $\lambda \approx 100$  nm. Puesto que a esta presión y a 300 K  $n = 2,4 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$ , la distancia promedio entre moléculas es  $D \approx n^{-1/3} = 3,5 \text{ nm}$ . Ya que el gas más abundante en el aire es el nitrógeno, se puede estimar que para el aire en condiciones ambientales se satisface:

$$d \approx 0,37 \text{ nm} < D \approx 3,5 \text{ nm} < \lambda \approx 100 \text{ nm}$$

Las moléculas recorren en promedio una distancia cercana a (pero superior) a dos órdenes de magnitud mayor que su propio diámetro entre colisión y colisión.

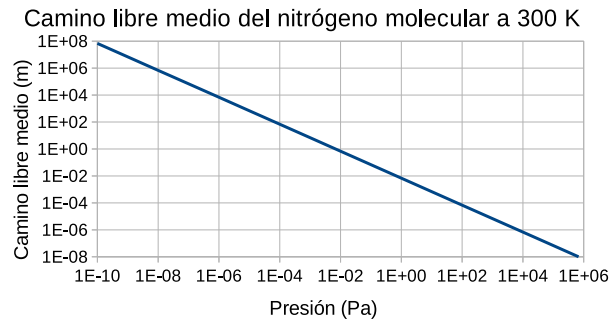


Figura 14.7: Camino libre medio de la molécula de nitrógeno a 300 K

La figura 14.7 muestra el camino libre medio del nitrógeno a diferentes presiones. Se observa que el camino libre medio crece hasta 10 000 km a una presión tan baja como  $10^{-10}$  Pa, condición cercana a las de la operación de los aceleradores de partículas: el más largo del mundo (CERN) tiene 27 km de longitud y se requiere un camino libre medio (para las partículas, no moléculas) muy superior a esa longitud.

### 14.2.3. Difusión

Una consecuencia de la existencia de colisiones intermoleculares y, por lo tanto, del camino libre medio finito (y pequeño) es la existencia de difusión. Si no existiera colisiones y se pusiera dos gases en contacto, estos se mezclarían rápidamente, puesto que las moléculas se mueven a velocidades de varios cientos de metros por segundo. En el caso que, por ejemplo, alguien abriera un frasco en un extremo de la sala de clases, el olor del contenido (si es que lo tiene) se propagaría por la sala en una fracción de segundo, siendo que realmente se observa un tiempo muy superior. Esto es consecuencia de que las moléculas no se mueven en línea recta, sino que siguen una trayectoria aleatoria como la que muestra la figura 14.5. Esta trayectoria se puede modelar como una *caminata aleatoria*, bajo las siguientes suposiciones simplificatorias:

1. Después de cada colisión la molécula continúa su movimiento realizando un desplazamiento  $\vec{x}_i$  en una dirección aleatoria, no correlacionada con la dirección antes de la colisión. Esto es una aproximación, por cuanto la colisión conserva el momentum y (en general) la energía cinética.
2. Las moléculas se mueven con la velocidad promedio, aproximación hecha para evitar hacer la estadística sobre las velocidades.
3. La distancia recorrida después de cada colisión es el camino libre medio, lo que también es una aproximación puesto que las distancias tienen una distribución de probabilidad. Esto significa que  $\overline{x_i^2} = \lambda^2$

Con estas condiciones en mente, el desplazamiento vectorial después de  $N$  colisiones es:

$$\vec{r}(N) = \sum_{i=1}^N \vec{x}_i, \quad (14.28)$$

donde  $\vec{x}_i$  es el desplazamiento asociado al paso  $i$ -ésimo. Es fácil convencerse de que el promedio de  $\vec{r}(N)$  es cero, porque al ser las direcciones aleatorias el promedio de cada desplazamiento  $\vec{x}_i$  es nulo. Se considera entonces el cuadrado de  $\vec{r}(N)$ :

$$\vec{r}(N)^2 = \sum_{i=1}^N \vec{x}_i \cdot \sum_{j=1}^N \vec{x}_j \quad (14.29)$$

En la suma de la derecha, al ser los desplazamientos  $\vec{x}_i$  y  $\vec{x}_j$  independientes si  $i \neq j$ , el promedio de los términos cruzados es nulo, es decir,  $\overline{\vec{x}_i \cdot \vec{x}_j} = \overline{\vec{x}_i} \cdot \overline{\vec{x}_j} = 0 \times 0 = 0$  si  $i \neq j$ . Luego solamente sobreviven los términos diagonales  $i = j$ :

$$\overline{\vec{r}(N)^2} = \sum_{i=1}^N \overline{\vec{x}_i^2} = \sum_{i=1}^N \lambda^2 = N\lambda^2 \quad (14.30)$$

En vista que  $\overline{\vec{r}(N)^2}$  es un escalar, se lo denominará  $r(N)^2$ . Si ahora se pone  $\lambda = \bar{v}\tau$  y se define el tiempo total transcurrido  $t$  por  $t = N\tau$  y se elimina  $N = t/\tau$ , queda

$$r(N)^2 = N(\bar{v}\tau)^2 = (t/\tau)(\bar{v}\tau)^2 = Dt = r(t)^2 \quad (14.31)$$

donde se reexpresó  $r$  como función de  $t$  y se definió

$$D = \bar{v}^2\tau = \bar{v}\lambda = \frac{2(k_B T)^{3/2}}{\sqrt{\pi m \sigma P}}, \quad (14.32)$$

magnitud que se conoce como *constante o coeficiente de difusión* (estrictamente, *autodifusión*). De este modo el *alcance* del proceso difusivo es  $r(t) = \sqrt{Dt}$  y crece con la raíz del tiempo. En el caso del nitrógeno en condiciones ambientales se obtiene  $D = 1,5 \times 10^{-4} \text{ m}^2\text{s}$ . Nótese que si no hubiera colisiones el camino recorrido en promedio en un segundo sería  $\bar{v} \times 1 \text{ s} = 422 \text{ m}$ , el que se reduce a  $(1,5 \times 10^{-4} \text{ m}^2\text{s} \times 1 \text{ s})^{1/2} = 0,01 \text{ m}$ , es decir, solamente un centímetro, debido a las colisiones en condiciones atmosféricas.

#### 14.2.4. La ley de Fick

En esta sección se reintroduce el coeficiente de difusión con un razonamiento diferente. Considerar un gas en una tubería en la cual la densidad del gas no es uniforme, sino que varía suavemente con la posición. Esto no significa necesariamente que exista un gradiente de presión total, ya que puede tratarse de una mezcla de gases en la cual uno de los componentes se encuentra en escasa cantidad y es el que tiene densidad variable, como ocurriría al abrir un frasco con un líquido volátil.

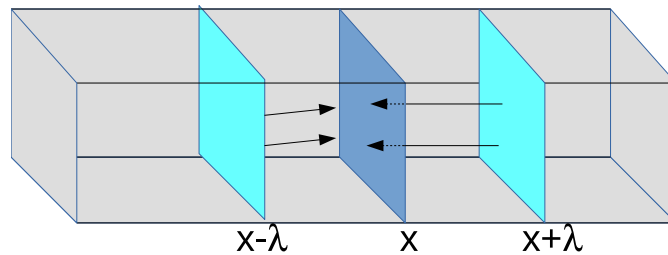


Figura 14.8: *Flujo molecular neto.*

El plano imaginario más oscuro de la figura 14.8 se encuentra en la posición  $x$  de la tubería. En equilibrio no hay flujo neto de gas a través de esta superficie. Por el contrario, si la concentración de una especie de gas varía con las coordenadas  $n = n(x)$  puede existir un flujo neto en el sentido de  $\hat{x}$ , igual al flujo que viene de la izquierda menos el que viene de la derecha, flujos que están dados por la expresión (14.21). Ahora se supondrá que todas las moléculas que vienen desde la izquierda experimentaron su última colisión en el plano  $x - \lambda$ , mientras que las que provienen de la derecha lo hacen desde el plano  $x + \lambda$ . De este modo el flujo neto  $J_N$  estará dado por



$$\begin{aligned}
J_N &= \phi_{izquierda} - \phi_{derecha} \\
&= \frac{1}{4}n(x - \lambda)\bar{v} - \frac{1}{4}n(x + \lambda)\bar{v} \\
&= \frac{\bar{v}}{4} (n(x - \lambda) - n(x + \lambda)) \\
&= \frac{\bar{v}}{4} \left( n(x) + (-\lambda)\frac{dn}{dx} - n(x) - \lambda\frac{dn}{dx} \right) \\
&= -2\frac{\bar{v}\lambda}{4} \left( \frac{dn}{dx} \right) \\
&= -\frac{\bar{v}^2\tau}{2} \left( \frac{dn}{dx} \right)
\end{aligned}$$

Notar que se reconoce al coeficiente de difusión en el término  $\bar{v}^2\tau$ , donde el factor  $1/2$  de diferencia proviene de las aproximaciones utilizadas. Es conveniente destacar que en la literatura se encontrarán diferentes valores para el factor numérico que precede a la dependencia funcional del coeficiente de difusión, es decir, este se expresa de la forma  $D = \alpha\bar{v}^2\tau$ , donde  $\alpha$  es un factor del orden de la unidad que depende de las aproximaciones usadas. Parece razonable preguntarse cuál es el factor correcto, pero no es este el caso. Algunos valores experimentales del coeficiente de autodifusión pueden encontrarse en internet <sup>11</sup>, donde se encuentra que  $D$  es del orden de  $5 \times 10^{-5} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ . La figura 14.9 usa esos valores experimentales del coeficiente de difusión para compararlos con los calculados usando la ecuación (14.32) con  $\alpha = 1$ . La curva muestra buen ajuste para el helio y el hidrógeno, pero se separa para gases más pesados. Corregir  $\alpha$  tiene por efecto ajustar mejor otros gases, pero desajustar hidrógeno y helio. La causa es que la mayor inexactitud no proviene de la elección del coeficiente numérico, sino del mismo modelo.

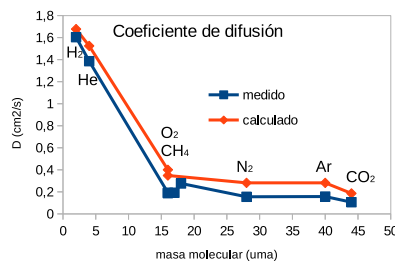


Figura 14.9: Coeficientes de difusión medidos y calculados para algunos gases simples

Sin perjuicio de lo anterior, se puede escribir:

$$J_N = -D \frac{dn}{dx}, \quad (14.33)$$

<sup>11</sup><http://www.thermopedia.com/content/696/>

que se puede generalizar al caso tridimensional como

$$\vec{J}_N = -D\nabla n, \quad (14.34)$$

ambas expresiones conocidas como *ley de Fick*.

### 14.2.5. Ecuación de continuidad

La ecuación de continuidad es una forma alternativa de escribir la conservación de una magnitud enfatizando que se trata de una ley de conservación local. Considerar el sistema de la figura, caracterizado por un volumen  $V$ , cuya superficie es  $\Sigma$  con normal *exterior*  $\hat{n}$ , que contiene un número de partículas  $N(t)$ , que depende del tiempo porque pueden entrar y salir partículas. Nótese que el incremento en el número de partículas es  $dN/dt$  y que debe ser igual a la tasa a la cual ingresan partículas, o bien igual a *menos* la tasa a la cual salen, esta última dada por la integral de superficie de  $\vec{J}_N(\vec{x}, t)$ , por lo tanto:

$$\frac{dN}{dt} = - \int_{\Sigma} \vec{J}_N(\vec{x}, t) \cdot d\vec{S}, \quad (14.35)$$

Puesto que  $N$  es la integral de volumen de  $n$  y aplicando el teorema de la divergencia al lado derecho queda:

$$\frac{d}{dt} \int_V n(\vec{x}, t) d^3x = - \int_V \nabla \cdot \vec{J}_N(\vec{x}, t) d^3x \quad (14.36)$$

Si el volumen está fijo -no se mueve ni se deforma- la derivada temporal conmuta con la integral, donde es necesario notar que la derivada de  $n$  es parcial, porque depende de las coordenadas y el tiempo, mientras que su integral solamente del tiempo, luego

$$\int_V \left( \frac{\partial n}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{J}_N(\vec{x}, t) \right) d^3x = 0 \quad (14.37)$$

Ahora es necesario notar que la igualdad anterior es una identidad, es decir, se debe cumplir para *cualquier* volumen  $V$ , lo que solo es posible si se anula el integrando, de donde se deduce:

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{J}_N(\vec{x}, t) = 0 \quad (14.38)$$

expresión conocida como ecuación de continuidad. Nótese que la misma ecuación se puede escribir para la masa. La derivación de esta ecuación supone que no existen reacciones químicas que generen otras moléculas o aniquilen las del gas (como ocurriría si el oxígeno se consumiera en una combustión, por ejemplo).

### 14.2.6. Ecuación de difusión

La expresión para  $\vec{J}_N$  cuando solamente existen procesos difusivos está dada por la ec. (14.34) como  $\vec{J}_N = -D\nabla n$ , que al reemplazar en (14.38) conduce a:

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \nabla \cdot (-D\nabla n) d^3x = 0, \quad (14.39)$$

o bien

$$D\nabla^2 n - \frac{\partial n}{\partial t} = 0 \quad \left( D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} - \frac{\partial n}{\partial t} = 0 \text{ en 1 dimensión} \right) \quad (14.40)$$

donde se supuso que la constante de difusión es efectivamente constante, es decir, no depende de las coordenadas. La expresión (14.40) se conoce como *ecuación de difusión*. Nótese que esta ecuación, al tener solo la primera derivada temporal, y no la segunda como las ecuaciones de Newton (la aceleración es  $a = d^2x/dt^2$ ) o la ecuación de ondas, no es simétrica en el tiempo y por lo tanto discrimina entre el pasado y el futuro: describe eventos que son posibles en una sola dirección. Esta ecuación de difusión es igualmente válida para sistemas sólidos y líquidos, pero con una constante de difusión diferente y con diferente dependencia con la temperatura, la que ya no está dada por la ec. (14.32)

### 14.2.7. Difusión unidimensional, ejemplo

Considereremos el caso 1-D en que  $N$  partículas no interactuantes ( $N$  grande) están inicialmente aglomeradas en  $x = 0$  y se las deja difundir. Por reemplazo directo es posible comprobar que la siguiente expresión es solución de la ecuación de difusión para la densidad, ahora lineal, de partículas  $n(x, t)$ :

$$n(x, t) = \frac{N}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(\frac{-x^2}{4Dt}\right) \quad (14.41)$$

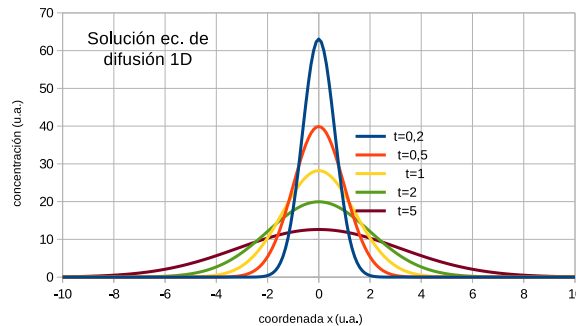


Figura 14.10: *Difusión: distribución de partículas en función de la posición a diferentes tiempos*

Es fácil verificar que se encuentra normalizada al número inicial de partículas:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{N}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(\frac{-x^2}{4Dt}\right) dx = N \quad (14.42)$$

También es fácil demostrar que la dispersión es  $\Delta(x)^2 = 2Dt$ , por lo que el alcance crece con la raíz del tiempo:  $\Delta(x) = \sqrt{2Dt}$ .

La figura 14.10 muestra el gráfico  $n(x, t)$  para varios tiempos diferentes (en unidades arbitrarias) mostrando cómo el “paquete” se abre continuamente en el tiempo, cosa que no puede ocurrir en sentido contrario de manera espontánea.

## 14.2.8. Conducción térmica

Considerar nuevamente la ec(14.21). La cantidad de energía que escapa por unidad de área y tiempo a través del agujero en la pared será  $\bar{\varepsilon}dN/dAdt$ , donde  $\bar{\varepsilon}$  es la energía promedio por partícula. Si ahora se considera la misma geometría de la figura 14.8, con dos diferencias conceptuales con respecto a lo discutido en 14.2.2:

- No hay flujo neto de partículas, por lo que  $\phi_N$  no depende de las coordenadas, aunque  $n$  y  $\bar{v}$  sí lo hagan.
- Por el contrario, la temperatura sí depende de las coordenadas y por lo tanto la energía promedio por molécula también lo hace:  $\bar{\varepsilon} = \bar{\varepsilon}(x)$ .

En estas condiciones el flujo neto de energía (por unidad de área y tiempo) es la energía que proviene de la izquierda menos la que lo hace de la derecha, es decir, usando la expresión (14.21):

$$J_E = \frac{dE}{dAdt} = \frac{1}{4}[\bar{\varepsilon}(x - \lambda)n\bar{v} - \bar{\varepsilon}(x + \lambda)n\bar{v}] \quad (14.43)$$

Notando que al no haber flujo de partículas el producto  $n\bar{v}$  es constante, lo anterior queda

$$J_E = \frac{dE}{dAdt} = \frac{1}{4}n\bar{v}[\bar{\varepsilon}(x - \lambda) - \bar{\varepsilon}(x + \lambda)] \quad (14.44)$$

expresión que se desarrolla en serie con respecto a  $\lambda$ :

$$J_E = \frac{dE}{dAdt} = \frac{1}{4}n\bar{v} \left( \bar{\varepsilon}(x) - \lambda \frac{d\bar{\varepsilon}}{dx} - \bar{\varepsilon}(x) - \lambda \frac{d\bar{\varepsilon}}{dx} \right) = -\frac{1}{2}n\bar{v}\lambda \frac{d\bar{\varepsilon}}{dx}, \quad (14.45)$$

Ahora es preciso recordar que la energía promedio por molécula es  $\bar{\varepsilon} = rk_B T/2$  ( $r = 3$  para el gas ideal monoatómico y 5 para el diatómico), lo que permite escribir

$$J_E = -\kappa \nabla T \quad (14.46)$$

donde se definió la *conductividad térmica*  $\kappa$ <sup>12</sup> por

$$\kappa = \frac{r}{4}n\bar{v}\lambda k_B \quad (14.47)$$

La expresión 14.46 se denomina *ley de Fourier*, y su generalización al caso tridimensional es:

$$\vec{J}_E = -\kappa \nabla T \quad (14.48)$$

Puesto que la velocidad media está dada por la ec (14.8) como  $(8k_B T/\pi m)^{1/2}$ , se puede poner:

$$\kappa = rn \sqrt{\frac{k_B^3 T}{2\pi m}} \lambda \quad (14.49)$$

<sup>12</sup>La notación estándar es una letra  $k$ , pero en este contexto se puede confundir con la constante de Boltzmann

Si se reemplaza, ocupando la ec. (14.27)  $\lambda = 1/\sqrt{2n\sigma}$  se obtiene:

$$\kappa = \frac{r}{2\sigma} \sqrt{\frac{k_B^3 T}{\pi m}} \quad (14.50)$$

es decir, la conductividad térmica no depende de la presión ni de la densidad de partículas, sino solamente de la temperatura. Esta conclusión es inconsistente: si el transporte térmico se realiza por medio de las moléculas, este debe anularse cuando no las hay, es decir a presión cero. La explicación es que la ec.(14.43) usa el camino libre medio como la distancia a la cual se produjo la última colisión. La figura 14.25 indica que a una presión del orden de 1 Pa es del orden de 3 mm, que a su vez es del orden de la separación entre las paredes de un termo (espacio que se encuentra a baja presión). A presiones menores la última colisión se produce justamente a una distancia del orden de las dimensiones del recipiente, 3 mm en este ejemplo. Luego, por debajo de una presión característica, que depende de las dimensiones del recipiente, la expresión para el camino libre medio en la ec.(14.27) deja de ser válida y debe reemplazarse por un camino libre medio efectivo  $\lambda_{ef}$ , cuyo valor es del orden del tamaño del recipiente y se mantiene constante a presiones inferiores. Al reemplazarlo en la ec. 14.47 se obtiene:

$$\kappa = \frac{r}{4} n \bar{v} \lambda_{ef} k_B = r P \sqrt{\frac{k_B}{2\pi m T}} \lambda_{ef} \quad (14.51)$$

donde  $r = 3$  para el gas ideal monoatómico y  $r = 5$  para el diatómico. A bajas presiones la conductividad térmica es proporcional a la presión y asume valores insignificantes a presiones suficientemente bajas.

Nuevamente, la conductividad térmica  $\kappa$  de la ec (14.47) está definida salvo una constante del orden de la unidad que depende de las aproximaciones usadas en la derivación.

## 14.2.9. Ecuación del calor

La ecuación del calor relaciona describe la evolución temporal de una distribución inhomogénea de temperatura, es decir, se considera una temperatura que depende de las coordenadas y del tiempo  $T = T(\vec{x}, t)$ <sup>13</sup>.

Considerar un pequeño volumen  $d^3V$ . El ingreso térmico de energía (calor),  $q$ , generará un aumento de temperatura  $dT$  según:

$$(C_V)dT = (c_V d^3x)dT = q,$$

donde  $c_V$  es la capacidad térmica por unidad de volumen. Dividiendo por  $dt$  y tomando el límite  $dt \rightarrow 0$  se obtiene

$$c_v d^3x \frac{\partial T(\vec{x}, t)}{\partial t} = \dot{q},$$

<sup>13</sup>En rigor considerar la temperatura como función de las coordenadas es inapropiado, por cuanto esta magnitud se definió para un sistema en equilibrio, en el que debe ser constante. En la práctica se trata de una buena aproximación siempre que el tamaño del sistema sea mucho mayor que el camino libre medio.

donde el punto ( $\dot{\phantom{x}}$ ) representa derivada temporal, mientras que la derivada temporal de la temperatura se escribió explícitamente como parcial, porque la temperatura depende de las coordenadas y el tiempo. Integrando sobre un volumen finito  $V$  se obtiene

$$\int_V c_v \frac{\partial T(\vec{x}, t)}{\partial t} d^3x = \dot{Q} = - \int_{\Sigma(V)} \vec{J}_E \cdot d\vec{\Sigma},$$

donde el signo menos proviene de que la normal a la superficie apunta hacia afuera de esta y el flujo del vector  $\vec{J}_E$  es energía que escapa del volumen  $V$ . Aplicando luego el teorema de la divergencia y reordenando queda:

$$\int_V \left( c_v \frac{\partial T(\vec{x}, t)}{\partial t} - \nabla \cdot \vec{J}_E \right) d^3x = 0$$

Esta igualdad debe cumplirse para cualquier volumen  $V$ , lo que significa que el integrando debe anularse y por lo tanto:

$$c_v \frac{\partial T(\vec{x}, t)}{\partial t} - \nabla \cdot \vec{J}_E = 0,$$

lo que constituye una ecuación de continuidad para la energía.

Si ahora se aplica la ley de Fourier  $\vec{J}_E = -\kappa \nabla T$  y se supone que  $\kappa$  es constante, se obtiene:

$$c_v \frac{\partial T(\vec{x}, t)}{\partial t} - \kappa \nabla \cdot \nabla T = 0,$$

o bien, reordenando y poniéndola en la forma estándar:

$$\nabla^2 T - \frac{1}{c_v \kappa} \frac{\partial T}{\partial t} = 0$$

El producto  $c_v \kappa$  se denomina a veces *difusividad térmica* y la ecuación anterior ecuación del calor

Es importante destacar que la ecuación del calor y la de difusión tienen la misma estructura (son realmente la misma ecuación), puesto que representan procesos del mismo tipo. Nótese que en el estado estacionario, en que nada depende del tiempo, ambas ecuaciones toman la forma  $\nabla^2 T = 0$ , ecuación de Laplace familiar por los problemas de electrostática, que son análogos.

La ley de Fourier también se puede deducir a partir de consideraciones más generales. Si la temperatura es homogénea, no hay flujo térmico, por lo que  $J_E$  debe depender de la derivada (en 3D, el gradiente) de la temperatura:

$$J_E = J_E(dT/dx)$$

que se puede desarrollar en serie de Taylor como

$$J_E = J_E(dT/dx)|_{dT/dx=0} + cte \times (dT/dx) + \dots$$

donde el primer término debe anularse porque no existe flujo térmico si la temperatura es homogénea. Se supuso además que la variación de la temperatura con las coordenadas no

---

es demasiado pronunciada, lo que permite truncar el desarrollo en el primer término no nulo. Finalmente, el flujo térmico debe ir en la dirección en que la temperatura decrece, por lo que la constante debe ser negativa y:

$$J_E = -\kappa \times (dT/dx)$$

que en el caso tridimensional es:

$$\vec{J}_E = -\kappa \nabla T$$

El valor de  $\kappa$  debe ser determinado experimentalmente de modo independiente.

---

## 14.3. Integrales útiles

Las siguientes integrales son útiles para esta sección:

$$\int_0^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \frac{\pi^{1/2}}{2\alpha^{1/2}} \quad (14.52)$$

$$\int_0^{\infty} x e^{-\alpha x^2} dx = (1/2\alpha) \quad (14.53)$$

$$\int_0^{\infty} x^2 e^{-\alpha x^2} dx = \frac{\pi^{1/2}}{4\alpha^{3/2}} \quad (14.54)$$

$$\int_0^{\infty} x^3 e^{-\alpha x^2} dx = \frac{1}{2\alpha^2} \quad (14.55)$$

$$\int_0^{\infty} x^4 e^{-\alpha x^2} dx = \frac{3\pi^{1/2}}{8\alpha^{5/2}} \quad (14.56)$$

$$\int_0^{\infty} x^5 e^{-\alpha x^2} dx = \frac{1}{\alpha^3} \quad (14.57)$$



# Capítulo 15

## Radiación térmica

La existencia de la radiación térmica se conoce de tiempos inmemoriales, empezando por la radiación solar. Se puede detectar de manera simple colocando las manos frente a una estufa infrarroja, en cuyo caso lo que se percibe es el calentamiento debido a la radiación térmica. Si se toca la estufa, se percibe el flujo térmico por conducción. En cambio, si las manos se colocan por arriba, se percibe una corriente de aire caliente (convección). De este modo la propagación térmica puede atribuirse a tres mecanismos diferentes:

1. Conducción, corresponde a la propagación de energía asociada a movimientos atómicos, preferentemente traslacionales en el caso de los gases y vibracionales en líquidos y sólidos. La ley de Fourier establece que la densidad de corriente de energía es proporcional al gradiente de la temperatura y en sentido contrario, siendo  $\kappa$ , la conductividad térmica, la constante de proporcionalidad  $\vec{J}_E = -\kappa \nabla T$ .
2. Convección, que es transferencia térmica asociada a transferencia de masa.
3. Radiación, que es la transferencia a térmica no mediada por partículas materiales, sino por el campo electromagnético. En este caso lo que interesa es determinar el vector densidad de corriente de energía radiante  $\vec{J}_{rad}$ , energía radiada por unidad de área y tiempo en la dirección del vector. Sus unidades son  $Jm^{-2}s^{-1}$ .

### 15.1. El cuerpo negro

Generalmente se denomina “negro” a un objeto que no refleja la luz, propiedad que también se aplica a la definición física: se llama *cuerpo negro* a aquel que absorbe la totalidad de la radiación que incide sobre él. Esta definición se refiere a todo el espectro, no solamente al visible, incluyendo también el infrarrojo, ultravioleta, etc.

#### 15.1.1. Realización experimental del cuerpo negro

Una forma de construir una aproximación al cuerpo negro es por medio de una cavidad con un pequeño agujero. Como indica la figura, un haz de luz que ingrese por la abertura chocará en la superficie interna, donde una parte es absorbida y otra reflejada con menor

intensidad. Al repetirse el proceso, la intensidad del haz disminuye en cada reflexión, por lo que la energía que puede volver a escapar por el agujero es despreciable. La reflexión en realidad no es especular sino difusa, lo que no cambia la base del razonamiento.

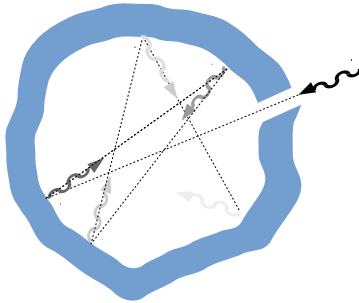


Figura 15.1: *Realización experimental del cuerpo negro*

### 15.1.2. Emisividad

Los objetos reales no son en general cuerpos negros, ya que no absorben toda la radiación incidente sino solo una fracción. Se define la *emisividad*  $\epsilon$  como la fracción de la radiación incidente que es efectivamente absorbida. Naturalmente  $0 < \epsilon \leq 1$ . En general los metales muy pulidos tienen emisividades bajas a temperatura ambiente. Los objetos rugosos o corroidos la tienen más alta, y las emisividades se aproximan a la unidad a medida que aumenta la temperatura.

Asignar una emisividad es una aproximación: los cuerpos reales no necesariamente pueden describirse por medio de la misma, puesto que pueden absorber y reflejar de diferente manera dependiendo de la longitud de onda.

### 15.1.3. Radiación en la cavidad

Considerar la figura 15.2.

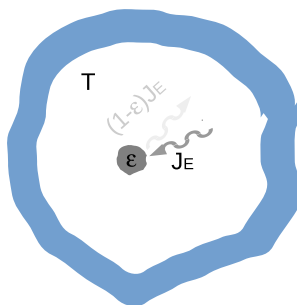


Figura 15.2: *Radiación en el interior de una cavidad en equilibrio*

Sobre el cuerpo de emisividad  $\epsilon$  incide una densidad de corriente de energía  $J_E$ . Puesto que solamente absorbe una fracción  $\epsilon J_{rad}$ , la energía no absorbida debe ser reflejada como

---

$(1 - \epsilon)J_{rad}$ . Por otra parte, al estar el cuerpo en equilibrio su temperatura no puede aumentar ni disminuir, por lo que debe irradiar una energía igual a la absorbida  $\epsilon J_E$ . Luego, la energía proveniente del cuerpo es:

$$J_{emitida} + J_{reflejada} = \epsilon J_E + (1 - \epsilon)J_E = J_E \quad (15.1)$$

Este resultado se conoce como ley de Kirchhoff y tiene las siguientes consecuencias:

1. El cuerpo negro es el más brillante.
2. No se puede distinguir los cuerpos en el interior de la cavidad en equilibrio, aunque tengan diferentes emisividades. En efecto, al mirar al interior de un horno a alta temperatura (por ejemplo al rojo, unos  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ ), típicamente un crisol con su contenido, no se los puede distinguir a menos que se ilumine desde el exterior. En este caso la luz del exterior no está en equilibrio y es lo que permite diferenciar los objetos.

## 15.2. Radiación en una caja

Sea  $\bar{E}$  la energía promedio contenida en el volumen de la caja de la figura 15.2. Se define la energía promedio por unidad de volumen  $u$  por:

$$u = \frac{\bar{E}}{V}$$

Es necesario disponer de relaciones constitutivas para la radiación en una caja (ecuaciones de estado), en particular la relación entre la presión y la energía. Existen varias formas de obtenerla:

1. Usar la descripción cuántica, lo que presenta la ventaja de obtener la radiación espectral, es decir, la descomposición en sus frecuencias, lo que se postergará para el final del capítulo.
2. Recurrir a las ecuaciones de Maxwell del electromagnetismo, de las que se puede deducir una relación entre presión y densidad de energía (no tiene nada que ver con física cuántica).
3. Usar suposiciones ad hoc (derivadas de la relatividad especial), lo que tiene la ventaja de permitir usar el formalismo desarrollado para la teoría cinética de los gases. Es esta la opción que se usará aquí.

### 15.2.1. Fotones

Einstein introdujo la idea de que la luz se encuentra compuesta por partículas sin masa -después denominadas fotones<sup>1</sup>- que se mueven siempre a la velocidad de la luz  $c$ , y

---

<sup>1</sup>Einstein los denominó *cuantos de luz*. El término *fotón* fue introducido por el químico Gilbert Newton Lewis en 1926

transportan energía, momento lineal y momento angular. Sea  $\bar{\epsilon}_1$  la energía promedio de cada fotón y  $N$  el número de fotones. Se define la densidad volumétrica de fotones del mismo modo que en un gas ideal, como  $n = N/V$ . Notar que entonces:

$$u = \bar{E}/V = N\bar{\epsilon}_1/V = n\bar{\epsilon}_1$$

**Distribución de velocidades de los fotones.** Teniendo todos los fotones la misma velocidad  $c$ , su distribución de velocidades depende solamente de los ángulos. Como estos son aleatorios dentro de la cavidad, se puede poner:

$$d^2P(\theta, \varphi) = \frac{1}{4\pi} \sin \theta d\theta d\varphi = \frac{d\Omega}{4\pi} \quad (15.2)$$

donde la expresión  $d\Omega = \sin \theta d\theta d\varphi$  se denomina elemento de ángulo sólido. Es inmediato verificar que la integral sobre los ángulos arroja la unidad, estando  $d^2P$  bien normalizado.

### Momento de los fotones.

El momento lineal de una partícula masiva es  $p = mv$ , expresión que no se puede extender a los fotones carentes de masa. Por otra parte, una partícula masiva tiene energía cinética  $mv^2/2$ , por lo que su momento se puede expresar como  $p = 2E/v$ . Por motivos dimensionales, el momento debe ser el cociente entre la energía y la velocidad, aunque el análisis dimensional no permite determinar la constante de proporcionalidad (adimensional). Einstein estableció que momento de un fotón -en este caso promediado a temperatura  $T$ - será

$$p_1 = \bar{\epsilon}/c$$

El momentum transferido a la pared por un fotón que chocara contra esta con un ángulo de incidencia  $\theta$  sería entonces:

$$\Delta p_1 = 2\bar{\epsilon} \cos \theta / c \quad (15.3)$$

## 15.2.2. Presión del gas de fotones

**Presión de radiación** La presión ejercida por los fotones sobre las paredes de la cavidad se puede calcular usando el mismo razonamiento empleado para el gas ideal. Reescribiendo la ecuación (14.22) adaptada para los fotones y refiriéndose a la misma geometría de la figura 14.4:

$$\begin{aligned} d^2\Delta p(\theta, \phi; c = cte) &= (d^2\Delta N_{colisiones})(\Delta p_1) \\ &= n \underbrace{(Ac\Delta t \cos \theta)}_{Vol. cilindro} \underbrace{\left(\frac{\sin \theta d\varphi d\theta}{4\pi}\right)}_{Distrib. veloc.} \underbrace{\left(\frac{2\bar{\epsilon} \cos \theta}{c}\right)}_{\Delta momento} \\ &= \left(\frac{n\bar{\epsilon}Ac\Delta t}{2\pi c}\right) \cos^2 \theta \sin \theta d\theta d\varphi \end{aligned}$$

Integrando con respecto a los ángulos y notando que  $n\bar{\epsilon} = u$  queda

$$\Delta p = \left( \frac{uA\Delta t}{2\pi} \right) \int_{\varphi=0}^{2\pi} \int_{\theta=0}^{\pi} \cos^2 \theta \sin \theta d\theta d\varphi = \left( \frac{uA\Delta t}{2\pi} \right) 2\pi \frac{1}{3} = \left( \frac{uA\Delta t}{3} \right)$$

La fuerza ejercida por los fotones sobre el sector de área  $A$  de la pared es entonces

$$F = \frac{\Delta p}{\Delta t} = \frac{uA}{3}$$

y la presión ejercida por el gas de fotones sobre la pared es:

$$P = \frac{F}{A} = \frac{u}{3},$$

que es la ecuación de estado del gas de fotones<sup>2</sup>.

### 15.2.3. Adiabáticas del gas de fotones

Es fácil obtener las adiabáticas del gas de fotones, notando que  $\bar{E} = uV = 3PV$  y usando la expresión:

$$\begin{aligned} dE &= TdS - PdV \\ d(3PV) &= 3PdV + 3VdP = TdS - PdV \\ TdS &= 4PdV + 3VdP \end{aligned}$$

Definiendo  $\gamma = 4/3$  e imponiendo la condición adiabática  $dS = 0$  queda:

$$\begin{aligned} \gamma dV/V + dP/P &= 0 \\ \gamma \ln(V) + \ln(P) &= cte \\ PV^\gamma &= constante \end{aligned}$$

Las adiabáticas son similares a las de un gas ideal con coeficiente adiabático  $\gamma = 4/3$ .

## 15.3. Termodinámica de la radiación

Considerar la ecuación de Euler 9.47:

$$\bar{E} = \sum_i \xi_i X_i,$$

ahora aplicada al caso  $\bar{E} = \bar{E}(S, V)$  con lo que  $\xi_S = T$  y  $\xi_V = -P$ :

$$\bar{E} = TS - PV = TS - \bar{E}/3$$

<sup>2</sup>La existencia de la presión de radiación fue sugerida por Képler para explicar que la cola de los cometas siempre apunta alejándose del sol, sea que el cometa se esté acercando o alejando a este. Fue predicha por Maxwell, a partir de sus ecuaciones en 1862 y determinada experimentalmente en los primeros años del s. XX (P. Lebedev, 1901, Untersuchungen über die Druckkräfte des Lichtes, Annalen der Physik; 1901 y Nichols, E.F y Hull, G.F. (1903), The Pressure due to Radiation, The Astrophysical Journal, Vol.17 No.5, p.315-351)

---

con lo que

$$4\bar{E}/3 = TS \quad \text{o} \quad S = \frac{4\bar{E}}{3T}$$

Si se considera la radiación en la cavidad de volumen  $V$  constante,  $dV = 0$  y

$$d\bar{E} = TdS - PdV = TdS \quad (15.4)$$

$$dS = \frac{d\bar{E}}{T} = d\left(\frac{4\bar{E}}{3T}\right) = \frac{4}{3}\left(\frac{dE}{T} - \frac{EdT}{T^2}\right), \quad (15.5)$$

de donde se despeja:

$$\begin{aligned} \frac{d\bar{E}}{\bar{E}} &= 4\frac{dT}{T} \\ \ln \bar{E} &= 4 \ln(T) + cte \\ \bar{E} &= \text{constante} \times T^4, \\ u &= \bar{E}/V = \text{constante}' \times T^4 \end{aligned}$$

donde la constante se reescribe como  $\text{constante}' = 4\sigma/c$ , siendo

$$\sigma = 5,670512 \times 10^{-8} \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-4}$$

denominada constante de Stefan-Boltzmann. En este formalismo la constante debe ser determinada por una medición experimental. No obstante, se sabe que  $\sigma$  se puede expresar en términos de otras constantes fundamentales como  $\sigma = 2\pi^5 k^4 / (15h^3 c^2)$ , donde  $h$  es la constante de Plank.

Con todo lo anterior, las ecuaciones de estado de la radiación en una caja son:

$$\begin{aligned} P &= \frac{u}{3} \\ u &= \frac{4\sigma}{c} T^4 \end{aligned}$$

o bien

$$\begin{aligned} PV &= \frac{\bar{E}}{3} \\ \bar{E} &= \frac{4\sigma V}{c} T^4 \end{aligned} \quad (15.6)$$

de donde, al eliminar la energía para dejar únicamente magnitudes directamente medibles:

$$P = \frac{4\sigma}{3c} T^4$$

Nótese que la presión depende solamente de la temperatura y es independiente del volumen. Si el sistema se expande o comprime bajo condiciones isotérmicas la presión no cambia, situación muy diferente a la de un gas compuesto por moléculas. El número de moléculas en un sistema cerrado es constante, pero no así el de fotones, que se crean o aniquilan en la expansión y compresión isotérmicas, respectivamente.

---

## 15.4. Ley de radiación de Stefan Boltzmann

Considerar nuevamente la figura 15.1. La tasa de efusión de fotones a través del agujero, supuesto pequeño, está dada por la ec. (14.21), donde la velocidad promedio  $\bar{v}$  debe reemplazarse por  $c$ , la velocidad de los fotones. Luego la densidad de corriente de efusión de fotones será:

$$J_{\text{fotones}} = \frac{1}{4}nc$$

La emisión de energía por el agujero  $J_{\text{rad}}$  se obtiene multiplicando el número de fotones que escapa por su energía promedio  $\bar{\epsilon}$ , luego

$$J_{\text{rad}} = \frac{1}{4}n\bar{\epsilon}c = \frac{1}{4}uc \quad (15.7)$$

donde se usó el hecho que  $u = n\bar{\epsilon}$ . Si el agujero es suficientemente pequeño,  $u$  está en muy buena aproximación (exacta en el límite en que el área del agujero tiende a cero) dado por su valor de equilibrio (15.6), que al reemplazar conduce a:

$$J_{\text{rad}} = \sigma T^4, \quad (15.8)$$

relación válida para un cuerpo negro. Si el cuerpo incandescente no es un cuerpo negro sino que tiene una emisividad  $\epsilon$  se escribe:

$$J_{\text{rad}} = \epsilon\sigma T^4, \quad (15.9)$$

Esta expresión se conoce como *ley de radiación de Stefan Boltzmann*. La *constante de Stefan-Boltzmann*  $\sigma$  tiene el valor  $\sigma = 5,670\,374\,419\dots \times 10^{-8} \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-4}$ . Como consecuencia de la normativa del año 2018 no tiene error, pues al ser un valor definido en términos de otras constantes exactas, es exacta también <sup>3</sup>.

## 15.5. La ley de Plank

El año 1900 Plank presentó un modelo que describía correctamente los datos experimentales relativos a la radiación del cuerpo negro, utilizando electromagnetismo e introduciendo un concepto totalmente injustificado para la época, que originaría la física cuántica. La discusión se inicia introduciendo la hipótesis de Plank y luego determinando las posibles frecuencias de las ondas electromagnéticas en la cavidad (problema de física clásica) para combinarlo finalmente con la hipótesis de Plank.

### 15.5.1. La hipótesis de Plank

El procedimiento clásico para calcular la energía en la cavidad parte del electromagnetismo, donde se demuestra que la densidad de energía del campo electromagnético depende

---

<sup>3</sup>La ley fue encontrada experimentalmente por Stefan y derivada teóricamente por su ex alumno Boltzmann. El valor y precisión de la constante se pueden consultar en <https://www.nist.gov/pml/fundamental-physical-constants>

del cuadrado del mismo. Siendo el campo una función, se descompone en infinitos términos independientes (escribiéndolo en términos de una base del espacio de funciones, de dimensión infinita), cada uno de ellos cuadrático. Si se aplica el teorema de equipartición de la energía, a cada modo le corresponde una energía promedio  $kT/2$ . El problema es que el número grados de libertad es infinito y la energía promedio calculada de este modo diverge, lo que no tiene sentido y evidencia una falla profunda en la descripción clásica de la materia.

En el último año del s XIX, Max Plank planteó una hipótesis *ad hoc* sin justificación clara: la luz puede ser absorbida o emitida solamente en montos discretos de valor  $h\nu$

$$\varepsilon = h\nu \quad (15.10)$$

donde  $h = 6,626\,070\,15 \times 10^{-34}$  Js es una constante, denominada constante de Plank. Al ser un valor establecido por definición, es exacta y carece de error <sup>4</sup>.

Esto significa que la absorción de uno de estas unidades de luz -fotones- lleva a un microestado (de la cavidad) de energía  $\varepsilon_1 = h\nu$ , la de un segundo a un microestado  $\varepsilon_2 = 2h\nu$  o en general al microestado  $n$ -ésimo de energía:

$$\varepsilon(\nu)_n = nh\nu$$

para cada modo. La energía promedio asociada a un modo de frecuencia  $\nu$  se obtiene calculando la suma sobre estados correspondiente:

$$Z = \sum_n \exp(-n\beta h\nu) = 1 + \exp(-h\nu) + \exp(-2h\nu) \dots$$

donde se reconoce una serie geométrica y por lo tanto

$$Z = \frac{1}{1 - \exp(-\beta h\nu)}$$

La energía promedio se calcula como

$$\bar{\varepsilon}(\nu) = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln(Z) = \frac{h\nu}{\exp(\beta h\nu) - 1} \quad (15.11)$$

Es interesante estudiar dicha función en términos de la temperatura. Si esta es muy baja,  $\beta \rightarrow \infty$  y la energía promedio tiende a cero, a cualquier frecuencia. Por otra parte, si la temperatura se hace muy grande,  $\beta \rightarrow 0$  y la energía promedio tiende a  $kT$ , similar al previsto por la estadística clásica (que tiene que suponer dos grados de libertad). No obstante, a una temperatura dada, siempre existe una frecuencia por encima de la cual  $\bar{\varepsilon}(\nu)$  tiende rápidamente a cero, lo que elimina la divergencia y resuelve el problema esencial.

Falta aun calcular la densidad de energía en la cavidad, para lo que se debe determinar el número de modos asociados a una misma frecuencia  $\nu$ , asunto puramente técnico que se trata en las secciones siguientes. <sup>5</sup>

<sup>4</sup>Plank propuso que la emisión y absorción de energía se realizaban en montos finitos, *cuantos*, de a uno cada vez, con energía  $h\nu$ . El valor aceptado puede encontrarse en <http://physics.nist.gov/cgi-bin/cuu/Value?h>. Einstein generalizó esta hipótesis cinco años después al introducir el concepto de fotón

<sup>5</sup>Nótese que las energías de los microestados anteriores son los mismos del ejemplo descrito en la ec. (13.7) con la salvedad que no aparece el término  $1/2$  y que ahora se expresa la energía en términos de la frecuencia y no de la frecuencia angular. Luego la función suma sobre estados es la de la ec. (13.8) sin el término  $\exp(-\beta\hbar\omega_0)$  en el numerador



## 15.5.2. Ondas estacionarias en una cavidad

En primer lugar debe establecerse que la radiación del cuerpo negro es campo electromagnético y por lo tanto obedece a las ecuaciones de Maxwell, de las que se deduce que los campos eléctrico y magnético satisfacen la ecuación de ondas, la misma estudiada para una cuerda en el curso de sistemas newtonianos, pero para una onda  $\psi$  que se propaga con la velocidad de la luz  $c$ :

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} = 0$$

En el caso 3D se generaliza a:

$$\nabla^2 \psi - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} = 0 \quad (15.12)$$

Es un procedimiento común realizar el análisis espectral, que consiste en suponer que todo el sistema oscila con la misma frecuencia angular  $\omega$ , con lo que la función  $\psi$  se puede escribir en la forma  $\psi(\vec{x}, t) = \phi(\vec{x})e^{i\omega t}$ . Luego, al reemplazar en la ec.(15.12) se obtiene la ecuación de ondas estacionarias para  $\phi$ :

$$\nabla^2 \phi + \frac{\omega^2}{c^2} \phi = \nabla^2 \phi + k^2 \phi = 0 \quad (15.13)$$

donde se definió  $k = \omega/c$  (no hay riesgo en este contexto de que  $k$  se confunda con la constante de Boltzmann). Ahora el problema es establecer cuáles son los valores posibles de las frecuencias, lo que requiere establecer las condiciones de borde para el campo electromagnético.

## 15.5.3. Condiciones de borde periódicas 1D

En una dimensión la ecuación (15.13) se reduce a:

$$\frac{d^2 \phi}{dx^2} + k^2 \phi = 0 \quad (15.14)$$

que tiene por solución funciones de la forma  $\phi(x) = Ae^{ikx}$ , donde  $A$  es una constante. En lugar de recurrir al electromagnetismo para colocar las condiciones de borde, se usará la construcción de la figura 15.3, en la cual la cavidad unidimensional se copia indefinidamente hacia la derecha y hacia la izquierda, imponiendo que lo que ocurre en cada una de las copias sea exactamente lo mismo que en la cavidad.

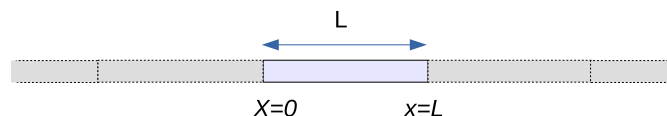


Figura 15.3: Condiciones de borde periódicas en un sistema 1D

Formalmente, lo anterior equivale a extender la función  $\phi(x)$  definida en el intervalo  $[0, L]$  a todo el eje  $x$ , con la condición de ser una función *periódica de período  $L$* , es decir:

$$\phi(x + L) = \phi(x)$$

luego:

$$\exp(ik(x + L)) = \exp(ikx)$$

y por lo tanto:

$$\exp(ikL) = 1 \tag{15.15}$$

La condición anterior determina que solo algunos valores de  $k$  son aceptables y que estos deben ser múltiplos enteros (positivos o negativos) de  $2\pi/L$ , es decir,  $k(n) = 2n\pi/L$ ,  $n \in \mathbb{Z}$ , condición que además establece que las frecuencias angulares deben ser de la forma  $\omega_n = 2n\pi c/L$ ,  $n \in \mathbb{Z}$ .

#### 15.5.4. Condiciones de borde periódicas 3D

Considerar ahora el problema 3D, en el que se supondrá por simplicidad que la cavidad es un cubo de lado  $L$  y volumen  $V = L^3$ . Las condiciones de borde -periódicas- se generan ahora repitiendo la cavidad a lo largo de los tres ejes e imponiendo que en cada una de las cavidades imaginarias ocurra lo mismo que en el volumen  $V$ . Se puede verificar por inspección que una función de la forma  $\phi = A \exp(i\vec{k} \cdot \vec{x})$  es solución de la ec. (15.13). La aplicación de las condiciones periódicas a lo largo de los tres ejes conduce a que los tres componentes del vector  $\vec{k}$  estén sujetos a una condición análoga a la encontrada en la sección anterior:

$$k_x = k_x(n) = 2n\pi/L, \quad k_y = k_y(m) = 2m\pi/L, \quad k_z = k_z(r) = 2r\pi/L, \quad n, m, r \in \mathbb{Z}$$

De este modo las posibles frecuencias angulares del sistema están dadas por la expresión:

$$\omega_{nmr}^2 = \frac{4\pi^2 c^2}{L^2} (n^2 + m^2 + r^2) \quad n, m, r \in \mathbb{Z}$$

mientras que las frecuencias  $\nu$ , recordando que  $\omega = 2\pi\nu$ , lo estarán por:

$$\nu_{nmr}^2 = \frac{c^2}{L^2} (n^2 + m^2 + r^2) \quad n, m, r \in \mathbb{Z} \tag{15.16}$$

Cada una de las soluciones  $\phi_{nmr}(\vec{x}) = A_{nmr} \exp(i\vec{k}_{nmr} \cdot \vec{r})$  de la ec. (15.14) se denomina un *modo* y corresponde a una solución linealmente independiente de la ec. de ondas en la cavidad. Los  $A_{nmr}$  son constantes.

#### 15.5.5. Número y densidad de modos

El problema es ahora calcular el número de modos entre dos frecuencias  $\nu$  y  $(\nu + d\nu)$ . Para esto conviene imaginar que las frecuencias se pueden representar como un “vector” en un espacio tridimensional discreto dividido en celdas de lado  $c/L$  como indica la figura 15.4 (desde luego no existe tal vector, es solamente una imagen geométrica: el vector es  $\vec{k}_{n,m,r}$ ).

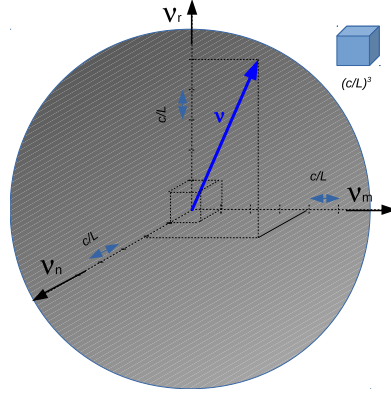


Figura 15.4: *Determinación del número de modos*

El volumen de una celda es  $(c/L)^3$ . Si  $\nu$  es suficientemente grande, el número de celdas, y por ende el de modos  $N(\nu)$ , en el interior de una esfera de radio  $\nu$  será el cociente entre los volúmenes (en el espacio de frecuencias) de la esfera y la celda:

$$N(\nu) = \frac{\text{Volumen}_{\text{esfera}}}{\text{Volumen}_{\text{celda}}} = \frac{4\pi\nu^3/3}{(c/L)^3} = \frac{4\pi\nu^3}{3c^3}V,$$

donde  $V = L^3$  es el volumen de la cavidad. Luego el número de modos con frecuencia menor que  $\nu$  por *unidad de volumen de la cavidad*  $n(\nu)$  será  $N(\nu)/V$ :

$$n(\nu) = N(\nu)/V = \frac{4\pi\nu^3}{3c^3}$$

Finalmente interesa el número de modos por unidad de intervalo de frecuencias (y volumen), es decir el número de modos con frecuencias en el intervalo entre  $\nu$  y  $\nu + d\nu$  (por unidad de volumen de la cavidad), el que se obtiene diferenciando  $n(\nu)$ :

$$dn(\nu) = \frac{4\pi\nu^2}{c^3}d\nu = g(\nu)d\nu$$

donde

$$g(\nu) = \frac{4\pi\nu^2}{c^3}$$

se denomina densidad de modos por unidad de volumen e intervalo de frecuencias.

Si se revisa el razonamiento anterior, se encuentra que el cálculo corresponde a una onda escalar cualquiera confinada a la cavidad, no habiéndose usado en ninguna parte que se trata de una onda electromagnética. Puesto que el campo eléctrico es un vector, a cada vector  $\vec{k}_{nmr}$  le corresponderían tres soluciones independientes, una por cada componente. Sin embargo el campo eléctrico satisface la primera ecuación de Maxwell en el vacío:  $\nabla \cdot \vec{E} = 0$ , lo que restringe el número de componentes independientes a dos. Otra forma de llegar a la misma conclusión es notar que las cuatro ecuaciones de Maxwell describen dos vectores, los campos eléctrico  $\vec{E}$  y magnético  $\vec{B}$ , con seis componentes. Luego, el número de componentes independientes es  $N_{\text{componentes}} - N_{\text{ecuaciones}} = 6 - 4 = 2$ . En

resumen, una onda electromagnética tiene dos modos por cada punto del espacio discreto representado en la figura 15.4 y su densidad de modos se obtiene multiplicando  $g(\nu)$  por dos:

$$g_{EM}(\nu) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \quad (15.17)$$

donde el subíndice  $_{EM}$  indica que se trata ahora de una onda electromagnética.

### 15.5.6. Ley de radiación de Plank

La ley de radiación se obtiene combinando el resultado anterior (15.17) con la energía promedio por modo determinada en la ec. (15.11). La energía promedio asociada a cada frecuencia debe ser la energía promedio de un modo de dicha frecuencia por el número de modos o, dicho de otro modo, la densidad de energía en la cavidad asociada a esa frecuencia, denotada como  $dn/d\nu$  será la energía promedio del modo por la densidad de modos:

$$\frac{dn}{d\nu} = \varepsilon(\nu) \times g_{EM}(\nu) = \frac{h\nu}{\exp(\beta h\nu) - 1} \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \quad (15.18)$$

La potencia irradiada por unidad de área y tiempo por un pequeño orificio está dada por la ec. (15.7)  $J_{rad} = uc/4$ , que aquí se reexpresa por unidad de intervalo de frecuencias como:

$$\frac{dJ_{rad}}{d\nu} = \frac{1}{4} \frac{dn}{d\nu} c = \frac{2\pi h}{c^2} \frac{\nu^3}{\exp(\beta h\nu) - 1} \quad (15.19)$$

expresión conocida como *ley de radiación de Plank*.

Es importante verificar que el resultado anterior es consistente con la ley de Stefan-Boltzmann descrita por la ec.(15.9):

$$J_{rad} = \int_{\nu=0}^{\infty} \frac{dJ_{rad}}{d\nu} d\nu = \frac{2\pi h}{c^2} \int_{\nu=0}^{\infty} \frac{\nu^3}{\exp(\beta h\nu) - 1} d\nu$$

la que, haciendo el cambio de variables  $\nu = x/\beta h$  conduce a:

$$J_{rad} = \frac{2\pi h}{c^2(\beta h)^4} \int_{x=0}^{\infty} \frac{x^3}{\exp(x) - 1} dx = \frac{2\pi^5 k^4}{15c^2 h^3} T^4$$

donde se reemplazó el valor de la integral, que es  $\pi^4/15$ . Reemplazando los valores de las constantes y evaluando se reobtiene:

$$\frac{2\pi^5 k^4}{15c^2 h^3} = 5,670\,367 \times 10^{-8} \text{ Wm}^{-2} \text{ K}^{-4} = \sigma$$

donde  $\sigma$  es la constante de Stefan-Boltzmann introducida en la sección 15.4.