

Notas de Introducción a la Termodinámica

Luis Conde
Departamento de Física Aplicada
E.T.S. Ingeniería Aeronáutica y del Espacio
Universidad Politécnica de Madrid

Resumen

En estas notas desarrollan las clases de introducción a la Termodinámica Clásica del equilibrio de la asignatura Física II del Primer Curso de la ETSIAE y en modo alguno sustituyen los excelentes textos citados en la Bibliografía. Han sido redactadas para el grupo M2 donde imparto clase durante el curso 2023-2024 y serán mejoradas a lo largo del curso. Su propósito es servir de resumen y guía de lectura para abordar la resolución de los problemas y también como ayuda al estudio, complementado el libro de los apuntes oficiales de la asignatura. Además del material del curso se han incluido como *complementos* información adicional para facilitar el trabajo del alumno. Para evitar confusiones la notación empleada se encuentra recogida en dos tablas en una sección final.

Índice

1. Introducción	1
1.1. Los estados de agregación de la materia	1
1.2. Definiciones	3
1.2.1. Equilibrio termodinámico	5
1.2.2. Variables, funciones y ecuaciones de estado	7
1.2.3. Ecuaciones del gas ideal	8
1.2.4. Procesos termodinámicos	10
2. Principios cero y primero	12
2.1. Principio cero	12
2.2. Energía interna	12
2.3. Trabajo	14
2.4. Diagramas pV de un sistema hidrostático	16
2.5. Calor	19
2.6. Primer principio	19
2.7. El convenio de signos	20
3. Funciones termodinámicas	21
3.1. Entalpía	21
3.2. Capacidades caloríficas	22
3.3. Entropía	23

3.4. La entropía del gas ideal y curvas adiabáticas	24
3.5. Coeficientes de dilatación y compresibilidad	25
3.6. Condiciones de equilibrio de un sistema hidrostático	25
3.7. Capacidades caloríficas	26
4. Segundo Principio	27
4.1. Maquinas termodinámicas	27
4.2. El ciclo de Carnot	29
4.3. Segundo Principio	31
4.4. Teorema de Carnot	31
4.5. La escala absoluta de temperaturas	32
4.6. Desigualdad de Clausius y entropía	34
5. Complementos	39
5.1. Energía interna del gas ideal	39
5.2. La densidad y la presión	40
5.3. Equilibrio y presión hidrostática	42
6. Notación	43
Referencias	44

1. Introducción

La Termodinámica se identifica con la rama de la Física que estudia los fenómenos relacionados con el calor, la temperatura y los estados de agregación de la materia condensada. Su desarrollo a lo largo de los siglos XVIII y XIX está estrechamente ligado a la Revolución Industrial, la construcción de máquinas para el transporte o a la fabricación en masa de productos. Esta disciplina ha tenido una influencia decisiva en los dos últimos siglos de la historia del mundo occidental por su estrecha relación con el avance tecnológico y el desarrollo económico¹

Como hemos visto en este curso, la Mecánica Clásica se apoya en un conjunto de axiomas –las Leyes de Newton– que permiten predecir el movimiento de los cuerpos. La Termodinámica establece unos *principios* fundamentales (*Cero*, Primero, Segundo y Tercer Principios) que describen el estado y la evolución de un sistema físico mediante *magnitudes macroscópicas* que pueden medirse en el laboratorio, denominadas *variables* o *magnitudes termodinámicas*.

La *descripción macroscópica* estudia las propiedades de un sistema físico compuesto por muchas partículas a gran escala, sin considerar hipótesis sobre la estructura de la materia a nivel atómico. Para ello emplea un número reducido de variables que pueden medirse directamente en el laboratorio en escalas de tiempo y longitud mucho más grandes que la del movimiento atómico o molecular. Por el contrario, una descripción *microscópica* formula modelos detallados sobre los átomos y moléculas que componen la materia y sus interacciones involucrando escalas de tiempo y longitud mucho más pequeñas. Ambas descripciones están relacionadas, pues por ejemplo, la *presión* y la *temperatura* de un gas son *variables macroscópicas* pueden calcularse como promedios estadísticos de propiedades microscópicas (cantidad de movimiento y energía cinética) a nivel molecular.

Comenzaremos presentando su objeto de estudio, las *fases* de la materia condensada e introduciremos los conceptos y definiciones básicas de la termodinámica. A continuación discutiremos tres (*Cero*, Primero y Segundo) de los cuatro principios de la formulación clásica de la Termodinámica. Estas notas no constituyen un texto formal, y por brevedad omitiré algunas demostraciones que se encuentran en las referencias que se citan al final. También he relegado a la sección de *complementos* material auxiliar y algunas expresiones útiles.

1.1. Los estados de agregación de la materia

La materia está compuesta de átomos que encontramos en la naturaleza en tres *estados principales de agregación* llamados también *fases*. Una misma sustancia² –el agua por ejemplo– puede encontrarse en fase hielo (sólido), vapor (gas) o en estado líquido dependiendo de sus parámetros físicos. Como se muestra en la figura 1 el balance entre la energía cinética media de sus átomos y las fuerzas atractivas o de cohesión a nivel molecular que las mantienen unidas determina la *fase* o *estado de agregación* en el que encontramos una sustancia en la naturaleza.

Denominamos *sólidos* (fase sólida) aquellos materiales que presentan una forma y volumen propio, en los que son dominantes las intensas fuerzas atractivas existentes entre sus partículas (*enlaces fuertes* en la figura 1). En dichos sistemas, los átomos que se encuentran empaquetados formando estructuras ordenadas (redes cristalinas), donde sus posiciones y las distancias interatómicas permanecen prácticamente constantes.

La forma de los sólidos sólo se altera cuando se deforman bajo la acción de intensas fuerzas macroscópicas. Su densidad $\rho(T)$ permanece prácticamente inalterada aunque cambios en su temperatura T

¹El formalismo de la Termodinámica puede parecer peculiar actualmente pues se desarrolló básicamente a lo largo de los siglos XVIII y XIX ligado a la Revolución Industrial, bajo un concepto de la Naturaleza muy diferente al nuestro. Hay que recordar que el concepto de átomo –ahora incuestionable– no fue durante buena parte del siglo XIX más que una hipótesis de trabajo introducida en 1808 por Dalton. Los experimentos que probaron la existencia del electrón como partícula independiente realizados por J.J. Thomson (Lord Kelvin) datan de 1897. Son más de cuarenta años posteriores a la formulación del Segundo Principio en 1851, que también anterior a la publicación del *El Origen de las Especies* por Darwin en 1859.

²Si no se indica expresamente lo contrario, en este curso trataremos con sustancias puras o monocompuestas, es decir, consti-

producen su dilatación o contracción, modificando ligeramente su forma. Cuando dichos cambios son pequeños comparados con su tamaño característico, podemos considerar el material como el *sólido rígido* ideal que estudiamos en la Mecánica Clásica.

En el extremo opuesto se encuentran los *gases* (fase gas) donde las fuerzas atractivas entre sus átomos o moléculas son mucho más débiles o inexistentes (*sin enlaces* en la figura 1). La energía cinética promedio de sus partículas les permite superar las fuerzas de atracción intermoleculares, por lo que sus partículas se mueven libremente dentro del volumen que les contiene.

Esta propiedad hace que los gases sean *compresibles*, pues aplicando fuerzas macroscópicas de magnitud moderada podemos reducir el espacio que ocupa un gas, encerrando a sus moléculas dentro de un volumen menor. Por tanto, la densidad $\rho(T, p)$ de un gas cambia con la presión y temperatura del mismo. Cuando la energía cinética de sus moléculas decrece y/o las fuerzas intermoleculares atractivas se hacen importantes los gases se condensan. Fenómeno que observamos a diario cuando se enfría el vapor de agua y se condensa formando gotas de agua líquida.

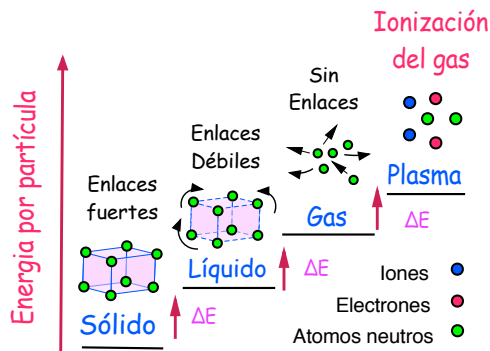


Figura 1: Esquema de las diferentes estados de agregación de la materia condensada.

Los *líquidos* (fase líquida) constituyen un caso intermedio donde, sus átomos pueden moverse pero no forman estructuras ordenadas como en un sólido. En los líquidos ordinarios, la energía cinética media de sus átomos o moléculas compete con las fuerzas intermoleculares o de cohesión (*enlaces débiles* en la figura 1). Las distancias entre sus partículas permanecen prácticamente constantes pero las moléculas pueden moverse unas respecto de otras. Estos movimientos relativos impiden la formación de estructuras rígidas a nivel molecular como en el caso de un sólido y los líquidos cambian de forma significativamente cuando se le aplican fuerzas macroscópicas, aunque sean de pequeña magnitud.

Esta propiedad de conservar las distancias intermoleculares permitiendo los movimientos relativos de sus moléculas, confieren a los líquidos la propiedad de adoptarse a la forma del recipiente que los contiene. Sin embargo, para comprimirlos y empaquetar más densamente sus moléculas necesitamos aplicar fuerzas exteriores intensas para superar sus fuerzas intermoleculares. Al contrario que los gases, los líquidos son fundamentalmente *incompresibles* y mantienen su densidad $\rho_o(T)$ prácticamente constante aunque cambien su forma fácilmente.

Las fronteras entre cada uno de los tres estados de agregación mencionados (*fases*) son difusas, pues esta división en tres fases (gas, líquido y sólido) es muy simplificada. Son comunes hoy en día materiales más complejos, por ejemplo, una gelatina o un plástico cuyo comportamiento resulta ser intermedio entre un fluido y un sólido elástico. Están constituidos por largas cadenas de moléculas (polímeros) que responden a las fuerzas externas dentro de una escala de tiempos que va desde el rápido movimiento de un eslabón (monómero) al más lento de un grupo conjunto de la cadena macromolecular. También algunos líquidos forman estructuras moleculares (cristales líquidos) bajo la acción de un campo eléctrico, cambiando sus propiedades ópticas, etc. Estos sistemas más complejos se encuentran fuera del ámbito del presente curso.

Desde un punto de vista macroscópico, los tres estados básicos de la materia se caracterizan por tener densidades muy diferentes. El modo de empaquetar las moléculas cambia al pasar de uno a otro estado de agregación y al transformarse decimos que el material experimenta una *transición de fase*. Como vemos, en el esquema de la figura 1, para vencer los enlaces intermoleculares, pasando de sólido a líquido y

tuídas por una sola clase de átomos o moléculas.

finalmente a la fase gas, una sustancia pura esencialmente ha de incrementarse su *energía por partícula*. Nuestra experiencia diaria nos indica que incrementar (o reducir) la temperatura de un material produce las transiciones de fase mencionadas en la figura 1. Por lo tanto, un modo de alterar la *energía interna* del sistema sería calentar o enfriar el material, aunque como veremos no es el único modo posible.

La descripción física a nivel microscópico o molecular de sistemas tan complejos, compuestos por un número descomunal de partículas y que experimentan cambios de fase está fuera de nuestro alcance. Sin embargo, podemos caracterizar su comportamiento empleando magnitudes macroscópicas (*variables o magnitudes termodinámicas*) que podemos *medir en el laboratorio*. El desarrollo de dicha descripción que hace en gran medida abstracción de la naturaleza microscópica o molecular de la materia es uno de los objetivos principales de la Termodinámica.

1.2. Definiciones

La Termodinámica se desarrolló lo largo de varios siglos basada en una enorme cantidad de observaciones experimentales. Como veremos a lo largo de este curso y en asignaturas posteriores, los métodos y principios de la termodinámica son muy generales y se aplican a sistemas físicos muy diversos además de a los estados de la materia condensada.

En este curso trataremos principalmente de sistemas constituido por una única especie molecular, como el agua, que pueden encontrarse en fase líquida, gas (vapor) o sólida (hielo). Un *sistema homogéneo* es aquel cuyas propiedades son uniformes en el espacio, *monofásico* si sólo está compuesto de una sola fase (líquido, gas, etc) o *multifásico* en caso contrario (por ejemplo, agua líquida con hielo). Salvo que se indique lo contrario, en lo que sigue ignoramos también la composición química o la naturaleza del medio, que será una sustancia pura en fase sólido, líquido o gas. Es frecuente denominarlos *sistemas hidrostáticos* (o sistemas pVT) por ser la presión volumen y temperatura las variables macroscópicas que definen su estado y/o sus transiciones de fase.

Nuestro sistema termodinámico (líquido, gas o sólido) interactúa con su entorno y estará compuesto por un número enorme de partículas³. Partimos también de la noción de que podemos aislarlo de su entorno exterior en una región del espacio, consiguiendo que no interactúe con el resto del universo. Es un concepto análogo al de *partícula aislada* de la Mecánica Clásica, que se aplica aquí a un sistema más general, como es una cantidad de materia compuesta de un número enorme de átomos o moléculas.

Se trata en realidad de una idealización⁴ donde delimitamos mentalmente nuestro *sistema termodinámico* (por ejemplo, un volumen de gas) de su *entorno exterior*. Para aislarlo necesitamos también definir las fronteras o paredes que lo encierran y que caracterizan su interacción con su entorno inmediato. Atendiendo sus intercambios de materia y energía con el medio exterior podemos clasificar los sistemas termodinámicos como,

- **Aislado:** Sistema encerrado por paredes que impiden el intercambio de materia y energía con el exterior. Esta situación se representa en el esquema de la figura 2a, donde una cierta cantidad de

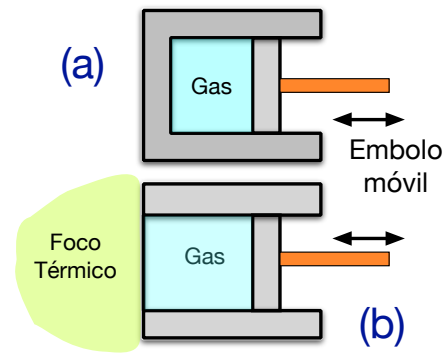


Figura 2: Esquema de (a) gas encerrado en un cilindro de paredes *adiabáticas* (trazo grueso) con un pistón móvil y (b) con una pared *diatérmica* (trazo fino) en contacto con un *foco térmico*.

³Una discusión pormenorizada se encuentra en el capítulo 1, páginas 11-20 de la Ref. [3].

⁴Son *experimentos idealizados* o *mentales* muy frecuentes en la Física. Fueron denominados en alemán *gedankenexperiment* (experimentos conducidos en los pensamientos) originalmente por Hans Ørsted en 1812 y más tarde por Ernst Mach para referirse al desa-

gas está encerrada dentro de un cilindro cuyas paredes (dibujadas con un trazo grueso) son denominadas paredes *adiabáticas*⁵.

- Cerrado: Aquel encerrado por paredes que permiten el intercambio de energía térmica⁶ con el exterior pero no de materia. El gas del dibujo de la figura 2b está en contacto con un *foco térmico ideal*⁷ a través de una *pared diatérmica*⁸ (dibujada con un trazo fino) que permite el paso de energía térmica pero no de partículas.
- Abierto: Sistema encerrado por paredes o filtros que permiten el intercambio tanto de materia como de energía con su entorno. Las *membranas* o *paredes porosas* permiten transferir materia, por ejemplo dejan pasar a las moléculas por debajo de un determinado tamaño y retienen a las otras más grandes. Por ejemplo, los gases del esquema de la figura 3 están separados por una pared (dibujada a trazos) que permite que las moléculas del gas (a) se encuentren en los dos compartimientos pero no las del gas (b).

En lo que sigue dibujaremos una pared *adiabáticas* con un trazo grueso gris, una pared *diatérmica* con una línea fina continua y una membrana porosa con trazos discontinuos. Como vemos, la interacción con el exterior tiene lugar a través las fronteras o *paredes* del sistema. Para efectuar un *trabajo mecánico* con el exterior las paredes ideales (adiabática, diatérmica y porosa) han de poder desplazarse para permitir un cambio del volumen del sistema. Podemos distinguir tres tipos básicos de interacción del sistema termodinámico a través de las paredes que lo delimitan,

- Mecánica: El sistema intercambia de energía mecánica (trabajo) con el exterior. En la figura 2a al desplazar el émbolo desde el exterior se realiza un intercambio de trabajo mecánico *sobre* el sistema (compresión) o es el gas el que *realiza* un trabajo sobre el exterior (expansión).
- Térmica: Cuando se realiza un intercambio de energía no mecánica, pues la experiencia muestra que dos sistemas pueden intercambiar energía a través de sus paredes cuando se ponen en contacto físico. En el ejemplo de la figura 2b mantener la temperatura del gas constante el foco térmico intercambia energía con el gas a través de la pared diatérmica.
- Química o material: Si se produce un intercambio de materia a través de una pared porosa y/o cambia la composición del medio mediante una reacción química. El gas (a) en el esquema de la figura 3 puede pasar a través del pared porosa e intercambiar energía con el gas (b) que no deja pasar la membrana.

En la figura 2a se representa un gas encerrado en un cilindro formado por paredes adiabáticas, de modo que sólo puede interactuar con el exterior cuando se desplaza el pistón móvil. Si el émbolo se mantiene

rollo mental de experimentos imaginarios. Puede consultarse https://es.wikipedia.org/wiki/Experimento_mental.

⁵Por ejemplo, son *paredes adiabáticas* el corcho de plástico blanco (poliestireno expandido) empleado en los embalajes o la doble pared de vidrio del *termo*, el envase que empleado para transportar líquidos manteniendo su temperatura constante, que no cambia porque el líquido no pierde energía.

⁶Hablamos evidentemente del *calor* que introduciremos más tarde, de momento nos referimos como *energía térmica* a cualquier tipo de energía que no sea de carácter mecánico.

⁷Un ejemplo es un aparato de aire acondicionado que mantiene constante la temperatura de un recinto mediante un sistema de control que calienta o enfría según sea preciso.

⁸Por ejemplo, una pared diatérmica sería una plancha de cobre, acero u otro material buen conductor del calor.

fijo, el gas quedará *aislado*, pues cuando el volumen del recipiente permanece constante, la cantidad de partículas encerradas (materia) permanece constante y no intercambia trabajo ni energía térmica con el exterior.

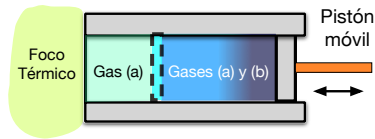


Figura 3: Dos gases (a) y (b) separados por la pared porosa fija permeable al gas (a) pero que retiene las moléculas del gas (b) a la derecha.

Además, puesto que las moléculas del gas (a) circulan libremente por todo el volumen disponible, transfieren energía cuando colisionan con las del gas (b). Por lo tanto, si esperamos un tiempo suficiente⁹ la temperatura de los gases (a) y (b) será la misma y la acción del *foco térmico* afecta a los dos gases separados por la membrana porosa aunque se encuentren en dos compartimentos diferentes.

Como vemos estas *paredes idealizadas delimitan el sistema termodinámico* que estudiamos y *caracterizan la interacción con su entorno*, bien intercambiando partículas (membranas porosas), permitiendo (*paredes diatérmicas*) o impidiendo (*paredes adiabáticas*) la interacción térmica. También el intercambio de trabajo con el exterior pues dichas paredes ideales pueden considerarse (idealmente) fijas o móviles.

1.2.1. Equilibrio termodinámico

Vamos a postular varios principios generales basados en la experiencia práctica. En primer lugar;

El *estado termodinámico* de un sistema puede caracterizarse mediante los valores de un conjunto *finito* de magnitudes macroscópicas o *variables termodinámicas* x_1, x_2, \dots, x_N que denominaremos *variables de estado*.

Es decir, consideramos que todo sistema termodinámico puede describirse físicamente mediante un número pequeño de parámetros macroscópicos¹⁰. En el caso de un sistema hidrostático, las variables x_1, x_2, \dots, x_N son la presión, volumen y temperatura, como vemos, empleando dichas variables de estado ignoramos la propiedades a nivel atómico o molecular¹¹.

Además, hemos observado que;

Si un sistema se encuentra *aislado* (encerrado por paredes adiabáticas fijas) después de cierto tiempo alcanza un *equilibrio termodinámico* donde los *valores de sus magnitudes termodinámicas son uniformes y constantes en el tiempo*. Una vez que lo ha alcanzado, el sistema no abandona espontáneamente dicho estado de equilibrio.

Cada *estado de equilibrio* de un sistema termodinámico estará además definido por un *único conjunto de valores de las variables de estado* del sistema. Por ejemplo, los valores de la presión p , volumen V , temperatura T y número de moles n (o equivalentemente, su masa) de los gases encerrados en los recipientes

⁹Es decir, cuando se alcanza el *estado de equilibrio* que introduciremos seguidamente.

¹⁰Una discusión pormenorizada de estos conceptos se encuentra en el Cap. 1, pags. 15-18 de la Ref. [3].

¹¹Por ejemplo, la ecuación de los gases ideales $pV = nRT$ no depende de su composición química.

de las figuras 2 y 3 determinan completamente su estado de equilibrio. En cursos posteriores veremos que los estado de equilibrio de sistemas más complejos depende de variables menos intuitivas pero siempre relacionadas con las magnitudes físicas del problema.

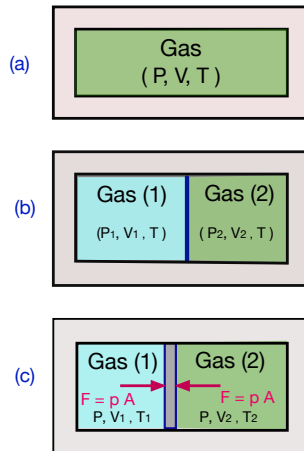


Figura 4: En (a) un gas está adiabáticamente aislado. La pared diatérmica fija separa los gases en (b) y en (c) por otra pared adiabática (área A) que se mueve sin rozamiento.

como se indica. Sin embargo, cada uno de los gases ocupa un volumen diferente (V_1 y V_2) y también tienen distintas presiones (p_1 y p_2) aunque se encuentren en equilibrio térmico.

Consideramos dos gases adiabáticamente aislados en el esquema 4c pero la pared *adiabática* que los separa es móvil y se desplaza sin rozamiento. Para que exista *equilibrio mecánico* ha de situarse en una posición donde la fuerza que experimente en su cara izquierda ($F_1 = p_1 A$) por la presión del gas (1) ha de ser igual a la ejercida ($F_2 = p_2 A$) por la derecha; para que exista dicho equilibrio mecánico hemos de tener $p_1 = p_2 = p$. Como la pared adiabática no permite el transporte de energía térmica, las temperaturas de ambos compartimentos (T_a y T_b) pueden ser diferentes, lo mismo que el volumen que ocupan ambos gases (V_a y V_b).

Por último hemos de considerar la condición de *equilibrio químico* que se da en sistemas cuya composición o concentración de partículas es *uniforme* en el espacio y constante en el tiempo. Para que exista este equilibrio el número de partículas N por unidad de volumen, densidad de partículas N/V o equivalentemente, la *densidad de masa* del medio $\rho_o = (m_o N)/V$ (m_o es la masa de la molécula) son constantes en todos los puntos del sistema. En un sistema termodinámico en *equilibrio químico* la densidad $\rho(\mathbf{r}, t) \simeq \rho_o$

Si dos sistemas interactúan (no están aislados) sus variables de estado se modificarán, pues cambia su estado termodinámico. Para que se alcance el *equilibrio termodinámico*¹² entre dos sistemas han de satisfacerse simultáneamente tres condiciones; *equilibrio térmico* (no hay transferencia de energía térmica) *equilibrio mecánico* (no se intercambia energía mecánica) y *equilibrio químico* (no existe intercambio o transporte de materia).

La figura 4 ilustra estas ideas mediante un ejemplo donde dos gases encerrados en un recipiente que interactúan uno con otro. En el esquema 4a representamos un gas encerrado entre paredes adiabáticas fijas, que por lo tanto se encuentra *adiabáticamente aislado* y no intercambia con el exterior partículas, energía térmica o trabajo. Su volumen viene fijado por su recipiente y al cabo de un cierto tiempo serán uniformes y constantes en el tiempo su presión y temperatura; en este momento el gas alcanzará el *equilibrio termodinámico* y sólo existe un valor de sus variables de estado (p, V, T) compatibles con dicho equilibrio.

Una pared *diatérmica* fija divide en dos el recipiente de la figura 4b cada uno de ellos ocupado por dos gases diferentes y el conjunto aislado mediante paredes adiabáticas. Como la pared *diatérmica* que los separa permite el intercambio de energía térmica al cabo del tiempo ambos se encontraran en un *equilibrio térmico* entre sí, resultando iguales las temperaturas de ambos gases como se indica.

¹²Volveremos sobre el concepto de equilibrio termodinámico cuando formulamos el denominado *Principio Cero* de la termodinámica.

ha de ser la misma en todos sus puntos r y también constante en el tiempo, al contrario de lo que muestra la figura 5.

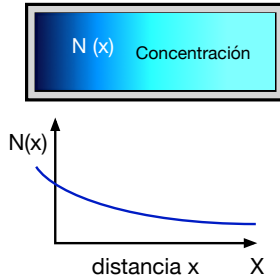


Figura 5: Sistema donde la cantidad de partículas $N(x)$ no es uniforme a lo largo de la coordenada X .

En conclusión, para que el sistema de la figura. 3 se encuentre en equilibrio tienen que darse tres condiciones. El pistón debe experimentar la misma fuerza por su cara izquierda (la que ejerce el gas) y derecha (el mecanismo que sostiene el pistón) para que no se desplace el sistema se encuentre en equilibrio mecánico.

La temperatura de los dos gases también será igual cuando existe equilibrio térmico. Finalmente, la concentración del gas (a) en el compartimiento a la izquierda de la pared porosa ha de ser la misma que en el de la derecha en el equilibrio químico. No obstante el gas (b) no puede pasar al compartimiento de la izquierda por lo que –como veremos más tarde– tanto el gas (a) como el (b) contribuyen a la presión que soporta el émbolo¹³ y al estar fija la membrana será mayor que la del gas (a) del compartimiento de la izquierda.

1.2.2. Variables, funciones y ecuaciones de estado

Puesto que la Termodinámica se aplica en sistemas muy diversos no podemos ser muy concretos en las definiciones siguientes que son muy generales. Las *variables termodinámicas* son magnitudes físicas macroscópicas que caracterizan el sistema (por ejemplo, la densidad, presión, etc) y su número depende de lo complejo que sea el sistema que queremos describir. Son *magnitudes* o *variables extensivas* cuando dependen de la cantidad de materia (la masa, el volumen, etc) y se caracterizan por ser *aditivas*. Las *magnitudes intensivas* son independientes del tamaño del sistema (la presión, temperatura, etc).

Las magnitudes extensivas se convierten en intensivas, cuando se calculan por unidad de masa o por mol y se las denomina *específicas* o *molares*. Por ejemplo, el volumen V que ocupa un gas es una magnitud extensiva pero al dividir por la masa del sistema obtenemos el *volumen específico* $v = V/M$ o el *molar* $v_m = V/n$ que son variables intensivas.

La experiencia muestra que no todas las variables o magnitudes físicas que describen un sistema son independientes entre si. Por esta razón introducimos en la sección anterior el concepto de *variables de estado* como el conjunto de magnitudes físicas macroscópicas independientes que definen los estados de equilibrio del sistema. Además,

Una *función de estado* es una magnitud física $F(x_1, x_2, \dots, x_N)$ cuyo valor depende de las *variables de estado* macroscópicas independientes x_1, x_2, \dots, x_N que describen el sistema termodinámico.

Introduciremos seguidamente, funciones termodinámicas (energía interna, entropía, etc) que dependen de las variables de estado que –por ejemplo– para un gas o un sistema hidrostático serán expresiones de la forma $F(p, V, T)$. Por otra parte, en todos los ejemplos que hemos visto en los esquemas (sistemas cerrados) de las figuras 2 y 4 el valor de (p, V, T) determinan unívocamente un estado de equilibrio del gas. Podemos odemos postular que en general,

Existe una *ecuación constitutiva* $H(x_1, x_2, \dots, x_N)$ del medio que llamaremos *ecuación de estado* –desconocida en principio– que depende de las *variables de estado* del sistema y que *relaciona todos sus estados de equilibrio*.

¹³Como veremos, según la Ley de Dalton la presión del compartimiento de la derecha $p = p_a + p_b$ será la suma de las presiones parciales p_a y p_b de cada gas.

Como podemos imaginar, no es posible escribir una ecuación de estado general, válida para todos los posibles estados de agregación de una sustancia por lo que siempre empleamos *aproximaciones* útiles dentro un cierto rango de las variables de estado.

Por ejemplo, la más conocida es la ecuación de estado de los gases ideales, $pV = nRT$ donde k_B es la constante de Boltzmann y $R = N_A k_B$ la constante universal de los gases, siendo N_A el número de Avogadro y n el número de moles. Es válida para muchos gases dentro de un amplio rango de temperaturas para presiones moderadas. Sin embargo, esta expresión no explica la transición de gas a líquido y para estudiar los fenómenos de condensación y evaporación se emplea con frecuencia una generalización denominada *ecuación de Van der Waals*,

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2}\right) (V - nb) = nRT$$

Aquí b es el volumen que ocupa un mol de partículas y $a = N_A^2 a'$ donde a' un parámetro molecular que caracteriza la interacción entre las mismas.

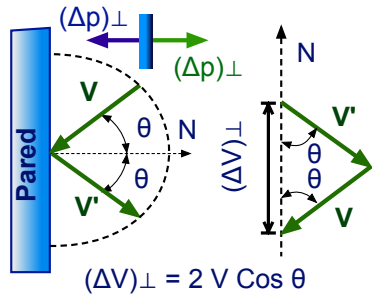


Figura 6: Una partícula con velocidad v que forma un ángulo θ con la normal N es reflejada por la pared con velocidad v' .

En general, deducir una ecuación de estado es una tarea muy complicada donde es preciso desarrollar modelos a nivel microscópico que consideren la naturaleza y propiedades de las moléculas, sus interacciones, etc. No obstante, a pesar de no disponer de ecuaciones de estado generales la Termodinámica proporciona una gran información sin recurrir a su expresión explícita.

La formulación basada en principios estadísticos se encuentra fuera del ámbito de la Termodinámica, son tarea de otras ramas de la Física denominadas Mecánica Estadística y Teoría Cinética. Para ilustrar este complicado en la siguiente sección 1.2.3 deducimos la ecuación de estado del gas ideal bajo ciertas hipótesis simplificadoras.

1.2.3. Ecuaciones del gas ideal

Empleando ciertas aproximaciones podemos deducir la ecuación de estado anterior de un gas ideal monoatómico. Consideraremos que entre las partículas o moléculas que los componen no existen fuerzas de atracción (o cohesión) o que son despreciables. Esta situación tiene lugar en todos los gases nobles (aquellos situados en la columna a la derecha de la tabla periódica; Helio, Neon, Argon, etc.) cuyos átomos interactúan muy débilmente entre sí o en gases diluidos (presiones bajas) cuando la distancia promedio entre sus moléculas es lo bastante grande para que puedan despreciarse las fuerzas atractivas intermoleculares¹⁴.

Podemos considerar que sus átomos o molécula tienen masa m_o y se mueven con velocidad v_i respecto del centro de masas del gas. Puesto que los átomos o moléculas son independientes, sólo interactúan cuando experimentan un choque con otra partícula o con las paredes del recipiente que contiene el gas. La energía cinética E_c del conjunto de $i = 1, 2, \dots, N$ átomos será,

$$E_c = \sum_{i=1}^N m_o \frac{v_i^2}{2} = (m_o N) \frac{1}{2} \left(\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_i^2 \right) = M \frac{\langle v^2 \rangle}{2}$$

donde $M = m_o N$ es la masa del gas y $\langle v^2 \rangle$ la *velocidad cuadrática promedio* de sus moléculas,

$$\langle v^2 \rangle = \frac{1}{N} (v_1^2 + v_2^2 + \dots + v_N^2) \quad (1)$$

¹⁴Para más detalles de la deducción ver la Sec. 9.8 (pags. 269-171) de la Ref. [1] y la 39-4 de la Ref. [2].

que es una media sobre las velocidades de todas las partículas que lo componen. La energía cinética media *por partícula* del gas ideal $\langle E_{cin} \rangle$ está directamente relacionada con su temperatura T pues no hay fuerzas moleculares atractivas. Si el gas ideal es monoatómico puede probarse¹⁵ que,

$$E_c = N \frac{m_o}{2} \langle v^2 \rangle = N \left(\frac{3}{2} k_B T \right) = N \langle E_{cin} \rangle \quad (2)$$

La ecuación (2) conecta la visión *microscópica* del gas, a través del promedio de las velocidades moleculares, con una magnitud *macroscópica* como es la temperatura del mismo. El gas *no almacena energía* potencial en sus moléculas formando enlaces o estructuras más complejas, por ejemplo, mediante el enlace químico de dos átomos. En el modelo del gas ideal no predice una *fase líquida*.

Si el gas se encuentra *en equilibrio* tienen que suceder dos cosas; puesto que el número de moléculas es muy elevado en cualquier pequeño volumen de gas que consideremos la energía cinética media de las moléculas ha de ser igual $E_c \sim \langle v^2 \rangle$ en cualquier punto. La velocidad cuadrática promedio $\langle v^2 \rangle$ será *uniforme*, es decir, que la Ec. (2) –y por tanto la temperatura– tomará el mismo valor *en todos los puntos del volumen del gas*.

Además, *no existe una dirección privilegiada*, pues las moléculas se mueven con igual probabilidad a lo largo de cualquier dirección. Por tanto, para las tres dimensiones del espacio tendremos en la ecuación (1),

$$\langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle \simeq 3 \langle v_x^2 \rangle$$

Puesto que podemos escoger la dirección del eje X arbitrariamente, en un gas ideal en *equilibrio*, para cualquier dirección caracterizada por el vector unitario \mathbf{n} tendremos,

$$\langle v_{\mathbf{n}}^2 \rangle = \frac{\langle v^2 \rangle}{3}$$

y utilizaremos esta propiedad para relacionar las velocidades moleculares con la *presión* del gas.

Para ello calculamos la transferencia de cantidad de movimiento entre la pared y una molécula que rebota en un choque como muestra el esquema de la figura 6. Cuando una partícula alcanza la pared con velocidad \mathbf{v} experimenta una colisión elástica y es reflejada hacia el interior con velocidad \mathbf{v}' . La molécula conserva su energía cinética¹⁶, $|\mathbf{v}| = |\mathbf{v}'| = v_\theta$ pero su vector velocidad cambia en dirección y sentido¹⁷. Es decir la longitud de los vectores velocidad antes y después del choque es la misma, y pueden disponerse como los radios de un círculo con origen en el punto de impacto.

El cambio que experimenta la cantidad de movimiento de la molécula en el choque en la dirección N perpendicular a la pared será $(\Delta v)_\perp = 2 v_\theta \cos \theta$ y el cambio de cantidad de movimiento para una molécula,

$$\Delta P_\perp(\theta) = m_o (\Delta v)_\perp = 2 m_o v_\theta \cos \theta$$

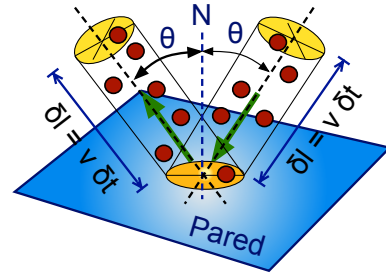


Figura 7: Flujo de partículas que inciden sobre la pared y son reflejadas bajo el mismo ángulo θ con la normal N .

¹⁵Omitimos la demostración, pues aunque es sencilla cae fuera del ámbito del curso, una explicación más precisa se encuentra en la Sec. 5.1 del capítulo *Complementos*.

¹⁶Si no fuese así, las moléculas perderían energía en cada choque con las paredes y, según (2) el gas se enfriaría.

¹⁷Nótese que si el gas está en equilibrio, el resultado ha de ser el mismo cuando invertimos la dirección original de la partícula

Para cada el ángulo θ durante el intervalo de tiempo δt golpean la pared una cierta cantidad de partículas con velocidad $v_\theta = |\mathbf{v}|$ y la pared gana la cantidad de movimiento $|\Delta P_\perp(\theta)|$ por molécula.

Si tenemos N moléculas de gas dentro del volumen V la densidad en el *equilibrio* de partículas de gas $n_a = N/V$ será también uniforme. Como se mueven aleatoriamente, sólo una fracción se dirige a la pared a lo largo de la dirección θ con una velocidad promedio $v_\theta^2 = \langle v^2 \rangle / 3$. El número de partículas que se dirigen a la pared¹⁸ con velocidad $v_\theta > 0$ será $(n_a/2) \times v_\theta \times S \times \delta t$. Esta idea se ha ilustrado la figura 7 dibujando un cilindro de longitud $\delta l = |\mathbf{v}| \delta t$ y sección S cuyo volumen $\delta V = S \times \delta l = S \times v_\theta \times \delta t$ y donde habrá $n_a/2$ moléculas de gas.

La cantidad de movimiento que transfieren las moléculas de gas sobre la pared en el tiempo δt a lo largo del ángulo θ será,

$$\Delta P_\perp(\theta) = (2 m_o v_\theta \cos \theta) \times (v_\theta S (n_a/2) \delta t) = m_o n_a \cos \theta \frac{\langle v^2 \rangle}{3} S \delta t$$

Integrando para todos los ángulos θ entre 0 y $\pi/2$ por los que inciden las moléculas sobre la pared obtenemos finalmente la presión ejercidas por el gas sobre la pared como a variación de cantidad de movimiento por unidad de tiempo y superficie,

$$p \sim \left(\frac{\Delta P_\perp}{\delta t S} \right) = \frac{1}{3} n_a (m_o \langle v^2 \rangle) = \frac{2}{3} \left(\frac{N}{V} \right) \left(\frac{m_o \langle v^2 \rangle}{2} \right) = \frac{2}{3} \times \left(\frac{N}{V} \right) \times \left(\frac{3}{2} k_B T \right)$$

Empleando la Ec. (2) anterior obtenemos la conocida ecuación de estado $pV = Nk_B T$ del gas ideal. Equivalentemente $nR = Nk_B$ donde R es la constante de los gases y n el número de moles.

En esta deducción hemos hecho uso de una serie de *hipótesis muy restrictivas*, por ejemplo, que la densidad $n_a = N/V$ de partículas es *uniforme* y constante en el tiempo. Esto implica que la ecuación de estado anterior es *válida sólo para estados de equilibrio del gas* y –en sentido estricto– no podemos utilizarla fuera del equilibrio termodinámico.

1.2.4. Procesos termodinámicos

Cuando efectuamos una acción desde el exterior alteramos una de las variables de estado del sistema el sistema pasa de un estado de equilibrio inicial a otro final, efectuando por tanto un *proceso termodinámico*. En el ejemplo de la figura 2a, para el gas p, T y V son variables independientes (sistema hidrostático) en un sistema cerrado. Si desplazamos el émbolo desde el exterior el gas pasará de un estado de equilibrio termodinámico inicial, caracterizado por (p_1, T_1, V_1) a otro final con valores diferentes (p_2, T_2, V_2) y en general,

Un sistema termodinámico experimentará un *cambio de estado* cuando al menos una de sus variables de estado (x_1, x_2, \dots, x_N) cambie de valor. Un *proceso* termodinámico será el *conjunto de cambios de estado* que experimenta el sistema conectando un estado inicial con otro final.

Para aclarar este concepto, podemos establecer una analogía con la cinemática de una partícula. La trayectoria $\mathbf{r}(t)$ de un punto material en el espacio se define mediante el conjunto de vectores de posición $\mathbf{r}(t) = x(t)\mathbf{i} + y(t)\mathbf{j} + z(t)\mathbf{k}$ por los que la partícula pasa desde el punto inicial \mathbf{r}_I al final \mathbf{r}_F . El

o equivalentemente, si efectuamos una *inversión temporal*, los resultados han de ser los mismos si cambiamos el signo del tiempo t por $-t$.

¹⁸Hay dos direcciones posibles de v_θ , positiva y negativa de modo que sólo la mitad de los átomos se dirigen hacia la pared mientras que la otra mitad se aleja de la misma.

proceso termodinámico sería equivalente a la trayectoria y cada uno de los estados intermedios a lo largo del mismo semejantes a un vector de posición. Este último $\mathbf{r}(t)$ está unívocamente determinado por sus tres coordenadas espaciales. Análogamente, cada estado del sistema está caracterizado por los valores (x_1, x_2, \dots, x_N) de sus variables termodinámicas de estado.

En la Mecánica de una partícula también calculamos los valores que toma una función escalar $f(\mathbf{r})$ que serán en dos puntos dados \mathbf{r}_1 y \mathbf{r}_2 diferentes $f(\mathbf{r}_1) \neq f(\mathbf{r}_2)$ en el caso general. Por ejemplo, podemos pensar que $f(\mathbf{r})$ es el potencial eléctrico $\phi(\mathbf{r})$ o el gravitatorio $U(\mathbf{r})$ en cada punto $\mathbf{r}(t)$ de la trayectoria de una partícula. De un modo semejante, las funciones termodinámicas $F(x_1, x_2, \dots, x_N)$ son funciones escalares que en el caso general toman valores diferentes dependiendo de las variables (x_1, x_2, \dots, x_N) que caracterizan en cada estado del proceso termodinámico.

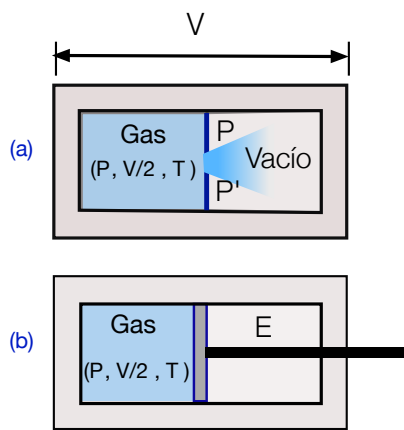


Figura 8: Ejemplo de una expansión de un gas (a) irreversible y (b) reversible..

proceso *isócoro* es a volumen constante y será *isotermo* cuando mantenemos fija la temperatura. Como veremos seguidamente se añade el prefijo *iso* a la propiedad que se conserva, a lo largo del curso veremos muchas más posibilidades, *isentrópico*, *isentalpico*, etc. En general los procesos se dividen en,

- Reversibles, cuando todos los estados intermedios del proceso son estados de equilibrio. Se trata de una idealización donde se considera que puede *revertirse* el proceso para volver al estado inicial.
- Irreversibles o disipativos son aquellos no son reversibles. Por ejemplo, en al al menos un paso del proceso la energía se pierde y no puede recuperarse.

Las variables termodinámicas (por ejemplo, la presión, temperatura, etc) experimentan cambios muy pequeños cuando la escala de tiempo de la evolución temporal es mucho más lenta que cualquier proceso a nivel microscópico o molecular. Decimos que un proceso es reversible (o cuasiestático) cuando evolución del sistema es *lenta* en el tiempo y en cada momento se encuentra en equilibrio mecánico, térmico y químico, en el sentido de la sección 1.2.1. Sus variables termodinámicas son prácticamente uniformes en todos los estados intermedios del proceso y podemos asignarles un valor medio para todo el sistema²⁰.

El esquema de la figura 8 ilustra la diferencia entre un proceso reversible e irreversible. En el esquema 8a un gas inicialmente ocupa el compartimiento A de volumen $V/2$ y se expande hasta ocupar todo el volumen V del depósito cuando se practica un orificio en la pared PP' . El mismo resultado se obtiene

¹⁹En otras palabras, los puntos de salida y llegada son los mismos pero pueden alcanzarse siguiendo diferentes caminos.

²⁰Es decir, aunque hay evolución en el tiempo, es tan lenta que el sistema siempre pasa por estados de equilibrio o se encuentra muy cerca. Se trata de nuevo de una idealización, pues en sentido estricto, alcanzado un estado de equilibrio termodinámico el sistema no sale del mismo espontáneamente y –para que evolucione– hemos de cambiar desde el exterior sus variables termodinámicas, pero de un modo tan lento que siempre se encuentra infinitesimalmente cerca de otro estado de equilibrio.

al desplazar lentamente el émbolo E desplaza en el esquema 8b. En ambos caso el estado de equilibrio inicial y final es el mismo, en el primero se conectan mediante una expansión *irreversible* y otra *reversible*²¹ en el segundo.

2. Principios cero y primero

2.1. Principio cero

Se trata de un principio fundamental (no demostrable) que resulta de nuestra experiencia y que ilustra el esquema 4b. Si esperamos un tiempo lo suficientemente largo, dos sistemas termodinámicos²² en *contacto térmico* alcanzarán la misma temperatura, esta noción enlaza con el concepto de *equilibrio termodinámico* de la sección 1.2.1 anterior. Podemos formularlo del siguiente modo²³,

Principio Cero: Dos sistemas puestos en contacto durante un tiempo suficientemente largo a través de una pared diatérmica alcanzan el *equilibrio térmico*, existiendo en dicho estado una y sólo una relación entre las variables de estado de los dos sistemas. Dos sistemas en equilibrio térmico con un tercero se encuentran también en equilibrio térmico entre sí.

Este principio define una relación de equivalencia entre todos los posibles estados de equilibrio de un sistema e introduce el concepto de *temperatura empírica* como aquella *propiedad que tienen en común todos aquellos sistemas que están en equilibrio térmico entre sí*.

El *foco térmico* de los esquemas de las figuras 3 y 4c intercambia energía térmica a través de la pared diatérmica que los comunica con el gas vecino para mantener constante su temperatura. Los dos gases (1) y (2) de la figura 3 se encuentran también en contacto térmico a través de la pared porosa que los separa, por lo que alcanzado el equilibrio sus temperaturas y la del foco térmico han de ser iguales.

Lo mismo sucede con los gases de la figura 3. Puesto que el gas (a) se encuentra en contacto térmico con el foco, la temperatura del mismo y la del gas han de ser las mismas. Además, sus moléculas pueden pasar al compartimiento que ocupa el gas (b) y al estar mezclados –en el equilibrio termodinámico– han de tener la misma temperatura.

Esta situación no se da en ejemplo de la figura 4c puesto que la pared adiabática que separa ambos gases *impide el contacto térmico* y por lo tanto *el intercambio de energía térmica*. Por el contrario al ser móvil si existe equilibrio mecánico y ambos gases han de tener igual presión, aunque sus temperaturas pueden ser diferentes.

El *Principio Cero* plantea además una cuestión importante: La experiencia nos muestra que cuando ponemos dos sistemas con temperaturas diferentes en contacto térmico, cuando se alcanza el nuevo equilibrio, el más caliente se enfría y el de temperatura más baja se calienta; no se ha observado en la naturaleza el proceso inverso. Por consiguiente, en la evolución hacia el equilibrio termodinámico existe una dirección predeterminada que han de respetar los principios de la Termodinámica.

2.2. Energía interna

Podemos introducir la *energía interna* $U(x_1, x_2, \dots, x_N)$ de un sistema cerrado formado por muchas partículas desde un punto de vista microscópico como una función –en principio desconocida– que depende de las variables de estado x_1, x_2, \dots, x_N del sistema,

²¹No podemos imaginar que las moléculas de gas retornen al recipiente original, pero sí que lo haría revertir el movimiento del émbolo.

²²En el esquema 4b se muestran dos gases, pero el principio es general; pueden ser dos sólidos, un líquido y un sólido, etc.

²³Definición de la Ref. [3], pag. 39. El Principio Cero es relativamente reciente, se postuló alrededor de 1931 por R.H. Fowler y posteriormente por E. Guggenheim (1939) y constituye una definición fenomenológica de la temperatura empírica.

La energía interna $U(x_1, x_2, \dots, x_N)$ será suma de todas las energías cinéticas de las partículas más las energías potenciales de interacción entre las mismas²⁴.

También, podemos simplemente postular que,

Existe una función de estado $U(x_1, x_2, \dots, x_N)$ (en el sentido de la sección 1.2.2) que nos proporciona la energía de un sistema cerrado, dependiente de las variables x_1, x_2, \dots, x_N que definen el estado de equilibrio del mismo.

Por ejemplo, para un sistema hidrostático será de la forma $U(p, V, T)$. Un cambio en la temperatura T o una compresión o expansión del gas en general alterará la energía interna del mismo. Es una *magnitud extensiva* (más materia, mayor energía interna) y cuando la dividimos por el número de moles n o la masa M se tienen *magnitudes intensivas*. Por tanto, $u_m(p, V, T) = U/n$ o bien $u(p, V, T) = U/M$ son denominadas respectivamente *energía interna molar* y *energía interna específica*.

Puesto que es una función de estado, los cambios ΔU sólo dependerán del estado inicial y final y son independientes del proceso que los conecta. La expresión matemática de la energía interna nos es –en general– desconocida, pero como veremos seguidamente, podremos relacionar²⁵ las variaciones $\Delta U(x_1, x_2, \dots, x_N)$ con cambios²⁶ en las variables x_1, x_2, \dots, x_N que producen aumento o disminución de la energía interna de un sistema cerrado. La energía interna es además *aditiva*, la de un sistema es la suma de las energías internas de los subsistemas que lo componen.

Para el caso particular del gas ideal podemos deducir una expresión para la energía interna²⁷. Como hemos visto en la sección 1.2.3, se trata de una idealización que aproxima los gases para presiones bajas donde podemos despreciar la energía de interacción entre las partículas. Sólo existe intercambio de energía a nivel microscópico mediante colisiones entre átomos o moléculas. Para el conjunto de N átomos de gas (ver sección 1.2.3) aplicando la definición anterior,

$$E_c = \sum_{i=1}^N m_o \frac{v_i^2}{2} = N \frac{m_o}{2} \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} N k_B T$$

Puesto que no se consideran las fuerzas de interacción entre las moléculas la *energía interna* $U(T)$ de un gas *monoatómico* sólo depende de su temperatura²⁸,

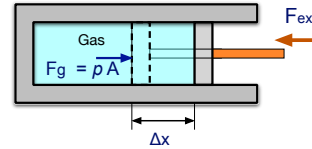


Figura 9: Esquema de un gas que se expande al desplazarse $\Delta x > 0$ el pistón de área A .

²⁴Definición de la nota al pie de la pag. 89 de la Ref. [3].

²⁵Para ello necesitaremos el Primer Principio de la Termodinámica.

²⁶También veremos posteriormente procesos termodinámicos donde permanece constante, queremos subrayar aquí el efecto general que produce un cambio en las variables de estado.

²⁷Ver la sección 5.1 del capítulo *Complementos* para una definición precisa, aunque fuera del ámbito del presente curso

²⁸Evidentemente hay una inconsistencia en esta ecuación para $T = 0$ tendríamos $E_c(0) = U(0) = 0$ y por tanto $\langle v^2 \rangle = 0$. Existiría un estado del gas donde las moléculas se encontrarían (en promedio) en reposo respecto de un triedro en que el centro de masas del gas se encuentre en reposo.

$$U(T) = \frac{3}{2} k_B N T \quad \text{como } N k_B = n R \text{ resulta, } U(T) = \frac{3}{2} n R T$$

Esta última ecuación se generaliza²⁹ de la forma,

$$U(T) = \frac{n R}{\gamma - 1} T + C \quad (3)$$

donde C es una constante aditiva desconocida que desaparece si sólo calculamos variaciones ΔU en la energía interna entre dos estados. La constante $\gamma > 1$ se llama *índice adiabático* y caracteriza el tipo de gas, si es *monoatómico* $\gamma = 5/3$ de modo que $1/(\gamma - 1) = 3/2$, y $\gamma = 7/5$ para gases como el nitrógeno N_2 o el oxígeno O_2 de moléculas diatómicas.

Los gases ideales son un caso particular de un sistema hidrostático donde la energía interna será una función $U(p, V, T)$ desconocida en el caso general. Para explicar fenómenos como la evaporación (transición de líquido a vapor) o fusión (transición de fase sólida a líquido) discutidos en la sección 1.1 es preciso considerar la naturaleza del gas y sus interacciones intermoleculares de corto alcance.

2.3. Trabajo

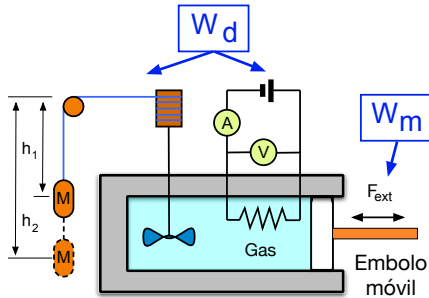


Figura 10: Dos tipos de trabajo disipativo W_d y mecánico W_m en un sistema hidrostático.

En la Mecánica Clásica introducimos el concepto de *trabajo* de una fuerza \mathbf{F} que actúa sobre una partícula material que se mueve a lo largo de una trayectoria $\mathbf{r}(t)$ como $dW = \mathbf{F} \cdot d\mathbf{r}$ luego,

$$\Delta W = \int_{\mathbf{r}_i}^{\mathbf{r}_f} \mathbf{F} \cdot d\mathbf{r} \quad (4)$$

donde la integral de línea (o circulación) está evaluada a lo largo de la trayectoria $\mathbf{r}(t)$ del punto entre dos posiciones inicial \mathbf{r}_i y final \mathbf{r}_f . En el caso de una fuerza *conservativa* $\mathbf{F} = -\nabla U(\mathbf{r})$ es simplemente,

$$\Delta W = -\Delta U = -[U(\mathbf{r}_f) - U(\mathbf{r}_i)]$$

ya la integral anterior no depende de la trayectoria de la partícula entre los dos puntos. Cuando la energía se conserva el trabajo es igual a la variación de la energía cinética de la partícula y tenemos la ecuación $\Delta E_c = -\Delta U$ que hemos estudiado anteriormente.

La Termodinámica formula este concepto de un modo general para describir el *trabajo* δW que *intercambia un sistema macroscópico con su entorno*. Dicho trabajo puede producir *cambios de estado termodinámico* del sistema –es decir– modificaciones de una o más de sus variables de estado. Además, el trabajo δW también puede ser *reversible* o *irreversible* en el sentido discutido en la pag. 11.

Hemos introducido anteriormente ejemplos del intercambio de trabajo de sistemas hidrostáticos con el medio exterior³⁰. Al desplazar el pistón en los esquemas 2 y 3 anteriores y en la figura 9 para comprimir o expandir el gas cambiando su volumen.

²⁹Como vemos, es necesario formular un modelo microscópico para obtener la expresión de $U(T)$ general que está fuera del alcance del presente curso y se encuentra deducida en la sección (5.1) de los *Complementos*.

³⁰El concepto de presión y presión hidrostática se introduce en la sección 5.2 de los *Complementos*.

En un sistema cerrado como los de las figuras 9 y 10 cuando aplicamos una fuerza F_{ex} externa que cambia el volumen del sistema, se efectúa un *trabajo mecánico* W_m de acuerdo con la definición de la ecuación (4) anterior, que está asociado a un cambio en las fronteras del sistema. Para que exista equilibrio mecánico,

$$F_{ex} = -F_g = (-p) A$$

luego,

$$\delta W_m = F_g \Delta x = (-p) A \Delta x = (-p) dV$$

Puesto que en este curso trataremos básicamente con sistemas hidrostáticos donde δW_m está asociado a un cambio de volumen hablaremos de trabajo mecánico por claridad. Además, cuando se desplaza el pistón, existirá un trabajo mecánico realizado por las fuerzas exteriores y otro efectuado por el gas³¹. Definiremos entonces,

El trabajo *mecánico* W_m (positivo o negativo) realizado en un proceso termodinámico *sobre un sistema cerrado* será el realizado por las fuerzas que ejerce el medio exterior sobre el mismo. Por consiguiente, el trabajo mecánico realizado *por el sistema* será igual y cambiado de signo.

Esto será cierto siempre que las fuerzas sean continuas y se apliquen a lo largo de las mismas fronteras o paredes de separación del sistema. Como vemos, este *trabajo mecánico* W_m es un *modo de intercambio de energía* entre el exterior y el sistema considerado mediante interacción mecánica originada por las fuerzas que actúan sobre las frontera(s) que delimita(n) el sistema³².

En la Termodinámica se introduce además otro posible intercambio, denominado *trabajo disipativo* W_d que es cualquier otro trabajo no asociado a la ecuación (4), es decir, no causado por un cambio en las fronteras del sistema. Este tipo de intercambio de energía *irreversible* es una propiedad característica de los sistemas macroscópicos.

Para ilustrar este concepto, la figura 10 se han esquematizado las tres principales formas de interacción mecánica de un sistema hidrostático con el exterior³³. Si calentamos el gas encerrado en un cilindro aislado por paredes adiabáticas mediante una resistencia eléctrica manteniendo su volumen constante efectuamos un *trabajo irreversible sobre el gas* $W_d > 0$ incrementando su energía interna. Otra posibilidad es hacer girar unas paletas en el interior movidas por un peso que cae una cierta altura. La energía potencial gravitatoria se transforma en energía cinética de las paletas que finalmente es transmitida a las moléculas del gas, de nuevo $W_d > 0$ y aumentamos la energía interna del sistema.

Se denomina *trabajo disipativo* porque ambos casos es imposible *revertir* el proceso una vez realizado el trabajo eléctrico o el trabajo de fricción entre el gas y las paletas. Esto no sucede con el *trabajo mecánico* que realiza el pistón de la figura 10 este trabajo es *reversible* pues externamente podemos comprimir o expandir el gas. El trabajo disipativo $W_d > 0$ es *positivo*, pues *es efectuado sobre el sistema*.

Finalmente para el trabajo termodinámico tendremos,

Se define el *trabajo* $W = W_m + W_d$ como suma del *trabajo mecánico* W_m que efectúan las fuerzas existentes mas el *trabajo disipativo* $W_d > 0$ que es siempre positivo.

El *trabajo* para un sistema hidrostático sería $\delta W = (-p) dV + \delta W_d$ donde $(-p) dV$ está asociado a un cambio de volumen y δW_d es el trabajo disipativo que resulta por ejemplo de calentar el gas con una resistencia eléctrica, por fricción, etc, como se indica en esquema 10.

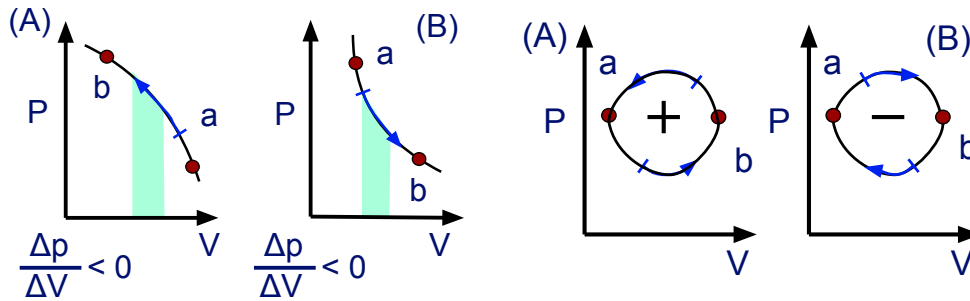
Para un *proceso adiabático*, que es aquel en que no existe interacción térmica con el exterior tendremos que,

En un *sistema cerrado* el trabajo termodinámico total $\Delta W = \Delta W_m + \Delta W_d$ es el mismo para

³¹Seguidamente definiremos un convenio de signos sobre los intercambios de energía térmica y trabajo.

³²Para ampliar esta definición a sistemas más generales, al trabajo mecánico se le denomina *trabajo de configuración*; ver capítulo 3, pag 77 de la Ref. [3].

³³Para más detalles ver Cap. 3, pag. 80 de la Ref. [3]



(a) Diagramas pV entre dos estados a y b recorridos en distinto sentido. (b) Dos procesos cíclicos entre los estados a y b recorridos con sentidos opuestos.

Figura 11: Ejemplos de diagramas pV de un sistema hidrostático.

todos los procesos adiabáticos que conectan dos estados de equilibrio. Este trabajo adiabático depende únicamente de los estados inicial y final y es igual a la variación $\Delta U = \Delta W$ de la energía interna.

Por ejemplo, en la figura 2a el gas se encuentra adiabáticamente aislado y no intercambia energía térmica, sólo mantiene interacción mecánica con el exterior a través del pistón. El cambio de la energía interna en este proceso será $\Delta U = W_m$ donde ΔU sólo dependerá de los estados inicial y final y no del proceso adiabático particular que los conecta.

2.4. Diagramas pV de un sistema hidrostático

Vamos a aplicar los conceptos anteriores a un sistema hidrostático³⁴ como el que muestra el esquema 9. Un gas encerrado en un cilindro aislado adiabáticamente³⁵ se expande cuando el embolo de área A se desplaza lentamente una distancia $\Delta x > 0$ hacia su derecha³⁶.

Se trata de un proceso *reversible* donde el gas experimenta una expansión adiabática. Podemos aplicar la definición anterior del trabajo realizado por el medio exterior sobre el gas

$$dW_m = \mathbf{F}_{ex} \cdot d\mathbf{r} = -F_g dx = (-pA) dx = (-p) dV \quad (5)$$

Siempre $p > 0$ y como $\Delta x > 0$ tendremos $dW_m < 0$ y por ser *negativo* el gas realiza trabajo. Por el contrario, $dW_m > 0$ cuando el gas se comprime ($dV < 0$ o equivalentemente $\Delta x < 0$) y entonces el gas recibe el trabajo efectuado por las fuerzas exteriores. Por consiguiente *energía interna* del gas aumenta en este proceso.

En los sistemas hidrostáticos se emplean diagramas (denominados coloquialmente diagramas pV) donde se representa la presión frente al volumen del gas como los de la figura 11a. Vamos a examinar el signo del trabajo que proporciona la ecuación (5) en estos diagramas que en muchos procesos de interés son cíclicos como los de la figura 11b.

En el esquema A de la figura 11a un gas se comprime desde un estado inicial a otro b final y a lo largo de la curva tenemos que $p_b - p_a = \Delta p > 0$ mientras que $V_b - V_a = \Delta V < 0$, de modo que la variación infinitesimal,

³⁴Recordamos que es aquel cuyas variables de estado son p , V y T .

³⁵Es decir, este gas es un sistema aislado por paredes adiabáticas.

³⁶Salvo que se indique lo contrario, en este curso no es necesario tener en cuenta el peso del gas o líquido. No será preciso utilizar las ecuaciones (31) y (32) que se emplean cuando la cantidad de líquido o gas es grande y/o el tamaño del sistema considerable. En la sección (5.2) de los *Complementos* se encuentran la descripción física de la *estática* de un fluido o gas que considera tales efectos.

$$\Delta W_m = (-p) \Delta V \simeq (-p) (V_b - V_a) > 0$$

Por lo tanto las fuerzas exteriores hacen un trabajo *sobre el sistema*. La situación opuesta se encuentra en el esquema *B* donde el gas se expande y entonces $p_b - p_a = \Delta p < 0$ mientras que $V_b - V_a = \Delta V > 0$ luego,

$$\Delta W_m = (-p) \Delta V \simeq (-p) (V_b - V_a) < 0$$

y el trabajo resulta negativo pues *es realizado por el gas*. En ambos casos ΔW_m vendrá dado por el área coloreada debajo de la curvas del diagrama 11a, pero hay que considerar además su signo positivo o negativo. Los ejemplos que se desarrollan más tarde ilustran este punto.

Este argumento se generaliza para los dos procesos cíclicos reversibles que conectan los estados *a* y *b* de la figura 11b y que están recorridos con sentidos contrarios. La integral (5) extendida sobre el ciclo proporciona el trabajo neto que será negativo si se recorre en el sentido horario y positivo en el sentido contrario.

• **Ejemplo:** Proceso isoterma. Tenemos n moles de un gas ideal encerrados en el cilindro de la figura 2b y la temperatura del gas T_o permanece constante durante ambos procesos puesto que el foco térmico intercambia energía con el gas con este propósito.

El trabajo será $dW_m = (-p) dV$ y si empleamos la ecuación de estado del gas ideal³⁷ $p = nRT/V$ entre el volumen inicial V_i y final V_f tendremos,

$$W_m = - \int_{V_i}^{V_f} \frac{n R T_o}{V} dV = -n R T_o \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right)$$

en la *compresión* $V_f/V_i < 1$, y el trabajo $W_m > 0$ resulta positivo y es ejercido *desde el exterior sobre el gas*. Para el proceso inverso de *expansión isoterma* donde $V_f > V_i$,

$$W_m = n R T_o \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) < 0$$

Ahora $W_m < 0$ puesto que vamos de un volumen menor a otro mayor *cediendo trabajo el gas* al exterior.

El siguiente ejemplo ilustra el principio enunciado en la pag. (15) sobre el trabajo de un sistema termodinámico. En este caso no hay trabajo disipativo ($W_d = 0$) y sólo tenemos el trabajo mecánico reversible W_m del émbolo. Por ser un proceso adiabático³⁸ la variación de energía interna ha de ser igual al trabajo que hemos calculado.

• **Ejemplo:** Proceso adiabático. Tenemos n moles de gas ideal en el cilindro de la figura 9 calculamos el trabajo entre los volúmenes que corresponden a las posiciones x_i inicial y final $x_f > x_i$ del émbolo. En este caso aplicado de nuevo la ecuación (5),

$$W_m = \int_{V_i}^{V_f} (-p) dV = (-N k_B) \int_{V_i}^{V_f} \left(\frac{T}{V} \right) dV$$

Sin embargo, en este caso no podemos calcular el trabajo puesto que por ahora T y V son dos variables independientes. Para poder evaluarla necesitamos una relación que caracterice este proceso de *compresión y/o expansión adiabática*. Es decir, conectamos los dos estados inicial y final mediante un *trabajo mecánico adiabático*.

En este caso podemos emplear la ecuación (15) que nos da la evolución de T y V en un proceso

³⁷Podemos emplear esta ecuación de estado porque el proceso de compresión es *reversible*. Como hemos visto al deducirla en la sección 1.2.3) no es válida si no se dan las condiciones de equilibrio de la pag. 11.

³⁸Como veremos seguidamente por ser un proceso *adiabático* la entropía se mantiene constante. Se define en la pag. (23) y la relación necesaria que falta (Ec. 15) se ha deducido en la Sec. 3.4 de los *Complementos*

adiabático,

$$T_i V_i^{(\gamma-1)} = T_f V_f^{(\gamma-1)}$$

que conecta los dos estados inicial y final,

$$W_m = (-N k_B) k \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V^\gamma} = \frac{N k_B}{\gamma-1} k \left[V_f^{(1-\gamma)} - V_i^{(1-\gamma)} \right] < 0$$

El trabajo es negativo puesto que en la expansión del gas $V_f > V_i$ y entonces $V_f^{(1-\gamma)} < V_i^{(1-\gamma)}$.

Podemos ir un paso más allá si empleamos de nuevo la ecuación del proceso adiabático entre el estado inicial y el final,

$$T_i V_i^{(\gamma-1)} = T_f V_f^{(\gamma-1)} = k > 0$$

y al sustituir k que el trabajo vale,

$$W_m = \frac{N k_B}{\gamma-1} \left[(T_f V_f^{(\gamma-1)}) V_f^{(1-\gamma)} - (T_i V_i^{(\gamma-1)}) V_i^{(1-\gamma)} \right]$$

$$W_m = \frac{N k_B}{\gamma-1} [T_f - T_i] < 0$$

El resultado es justamente igual a la variación ΔU de la energía interna de gas que nos da la ecuación (3) entre las temperaturas inicial y final del gas. Puesto que el trabajo es negativo hemos de tener que $T_f < T_i$ y el gas se enfría al expandirse.

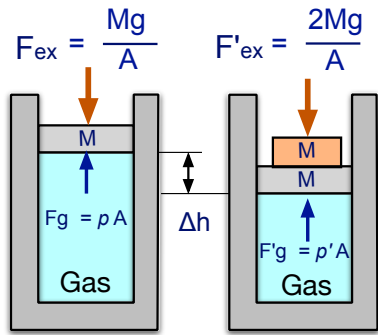


Figura 12: Un ejemplo de trabajo irreversible entre dos estados de equilibrio.

- **Ejemplo: Proceso irreversible.** Cuando el proceso entre dos estados de equilibrio es irreversible es en general difícil calcular la integral de $dW = (-p) dV$ pues -por ejemplo- no disponemos de una expresión para $p = p(T, V)$ durante dicho proceso. No obstante, a veces puede calcularse sin evaluar la integral cuando existe información adicional.

Uno de estos casos es el ejemplo de la figura 12 donde n moles de un gas ideal están en equilibrio adiabáticamente aislados dentro de un cilindro de sección A cuyo émbolo tiene masa M . En el equilibrio inicial tendremos $p_i = p = F_{ex}/A$ y para la presión inicial,

$$p_i = \frac{Mg}{A} = \frac{nRT_i}{V_i}$$

Se deja caer encima del émbolo un ladrillo también de masa M de modo que el gas se comprime bruscamente. Este es un ejemplo en que realizamos sobre el gas *trabajo disipativo* en un proceso irreversible.

Tendremos $p_f = p' = F'_{ex}/A$ en el nuevo estado de equilibrio final donde,

$$p_f = \frac{2Mg}{A} = \frac{nRT_f}{V_f} = 2p_i$$

Entre ambos estados no podemos calcular el trabajo empleando $dW_m = (-p) dV$ puesto que no conocemos una expresión $p = p(h, t)$ para la la presión durante la compresión en función de la altura h y del tiempo.

Sin embargo, si sabemos que el trabajo que ha hecho la masa M para hacer descender el émbolo una altura Δh es $\Delta E_p = W_m$ de modo que en este proceso en particular el trabajo mecánico (irreversible) será $W_m = M g \Delta h < 0$ y es negativo pues ha sido realizado por las fuerzas exteriores *sobre* el sistema.

2.5. Calor

La experiencia nos muestra que un sistema macroscópico cerrado puede también cambiar su estado termodinámico sin interacción mecánica, manteniendo sus paredes fijas. Dicha evolución sucede cuando se produce un intercambio de *energía térmica* a través de paredes diatérmicas hasta alcanzar un nuevo equilibrio como en la figura. (refig:equilibriosc. Podemos definir entonces,

Denominamos *calor* a la energía Q transferida (positiva o negativa) entre dos sistemas en contacto térmico a través de una pared diatérmica.

Las unidades del calor son por lo tanto las mismas que la energía y como es una magnitud extensiva es frecuente también definir el *calor específico* o calor por unidad de masa $c = Q/M$ y el *calor específico molar* como $c_m = Q/n$.

Asimismo, observamos que en los sistemas macroscópicos cerrados, la energía térmica –el calor– siempre se dirige espontáneamente desde el sistema de mayor temperatura hacia el de menos. El calor no es una propiedad del sistema, sino energía en tránsito y no tiene sentido hablar de calor almacenado en un cuerpo.

- **Ejemplo:** Proceso isoterma: Tenemos n moles de un gas ideal encerrado en un cilindro como en el esquema (2b) donde mantenemos fijas sus paredes adiabáticas. En el equilibrio inicial su temperatura es T_a , se pone en contacto con un foco térmico a la temperatura T_b y se alcanza un nuevo equilibrio.

No hay trabajo mecánico $\Delta W_m = 0$ por ser las paredes fijas. Sin embargo, la energía interna del gas debe aumentar (o disminuir) de acuerdo con la ecuación (3),

$$\Delta U = \frac{nR}{\gamma - 1} (T_b - T_a)$$

y tendremos $\Delta U > 0$ cuando $T_b > T_a$ y $\Delta U < 0$ en caso contrario. La energía interna del sistema ha aumentado (disminuido) por la *interacción térmica* del gas con el foco.

El aumento $\Delta U > 0$ (alternativamente, una reducción $\Delta U < 0$) conlleva un cambio en estado termodinámico desde el estado inicial (p_a, V, T_a) al equilibrio final (p_b, V, T_b) originado por el *intercambio de calor* $Q = \Delta U$ con el foco. Si el trabajo es nulo, el cambio en la energía interna del sistema es igual al calor intercambiado.

2.6. Primer principio

Como vemos, podemos cambiar el estado del sistema realizando sucesivamente procesos (adiabáticos, isotermos, realizando trabajo exterior, etc. Los cambios de estado implican variaciones en la energía interna que introducimos en la sección 2.2. El primer principio define el balance de los posibles intercambios energéticos de un sistema termodinámico con su entorno y que resultan en un aumento o disminución de la *energía del sistema*. Cada una de las tres interacciones consideradas en la página 4; trabajo, energía térmica e intercambio de partículas, representa un modo diferente de modificar la *energía interna* del sistema que definiremos a continuación.

Existen varias formulaciones equivalentes³⁹ del primer principio. Para simplificar vamos a enunciarlo para un sistema cerrado y luego lo generalizaremos para contemplar también el cambio energético asociado al intercambio partículas.

Primer Principio: En un sistema cerrado, la suma de las cantidades de energía intercambiadas en un proceso en forma de calor Q y trabajo W adiabático es igual al cambio de su energía interna ΔU .

³⁹Por ejemplo, se postula la imposibilidad del *móvil perpetuo de primera especie*: un dispositivo que consume energía en forma de

$$\boxed{\Delta U = Q + W} \quad \text{o en forma diferencial,} \quad \boxed{dU = dQ + dW} \quad (6)$$

Cuando no hay intercambio⁴⁰ de energía térmica ($Q = 0$) tendremos $\Delta U = W$ como en el ejemplo de la pag. (17). Cuando el trabajo es nulo ($W = 0$) el calor es el causante del cambio en la energía interna $\Delta U = Q$ como hemos visto en el ejemplo de la sección anterior. En un sistema hidrostático donde no existe trabajo disipativo ($W_d = 0$) tendremos $dU = Q + (-p) dV$ en forma diferencial⁴¹.

Podemos generalizar el Primer Principio para sistemas abiertos, donde no permanece constante el número N de partículas. En un sistema hidrostático abierto la variación en la energía interna que introduce un cambio dN en el número de partícula del sistema será $\mu(p, T) dN$ luego,

$$\boxed{dU = dQ + dW + \mu(p, T) dN}$$

A la función $\mu(p, T)$ se le denomina *potencial químico* y representa el cambio energía *por partícula intercambiada*. Es un concepto análogo al potencial gravitatorio, que es una energía por unidad de masa. Si tenemos varias especies diferentes de partículas, dN_1, dN_2, \dots, dN_n (o diferentes fases de la misma sustancia) cada una tendrá su propio potencial $\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_n$ y la ecuación anterior se generaliza,

$$\boxed{dU = dQ + dW + \sum_{i=1}^{i=n} \mu_i(p, T) dN_i}$$

para expresar el cambio de energía global del sistema.

Este primer principio no permite calcular el balance de energía del sistema en cada proceso como veremos en el siguiente ejemplo que nos será útil más tarde⁴².

2.7. El convenio de signos

Llegados a este punto es conveniente especificar claramente el convenio de signos para las transferencias de calor y trabajo.

Partimos del primer principio anterior $\Delta U = Q + W$ de modo que tanto el calor Q intercambiado como el trabajo W serán positivos si aumentan la energía interna $\Delta U > 0$ del sistema

Este criterio de signos del calor y trabajo es el más moderno y ampliamente aceptado, pero hay que ser cauteloso pues en la abundante bibliografía sobre la materia muchos autores siguen el criterio tomar positivo el trabajo cuando lo realiza el sistema⁴³. El esquema de la figura 13 ilustra el criterio de signos donde son positivos el calor y trabajo que incrementan la energía interna ΔU del sistema. A continuación aplicamos este convenio y el Primer Principio en un ejemplo sencillo.

trabajo sin absorber o ceder una cantidad equivalente de calor.

⁴⁰Por simplicidad hablaremos de calor y trabajo, pero hay que subrayar que ambas son *formas de intercambio de energía* del sistema con su entorno asociadas a las interacciones mecánica y térmica.

⁴¹Escribo $dW = (-p) dV$ para enfatizar que el trabajo es positivo cuando lo realizan las fuerzas externas.

⁴²Lo emplearemos para introducir el ciclo de Carnot en la sección 4.2 y en la definición de la temperatura absoluta en la sección 4.5

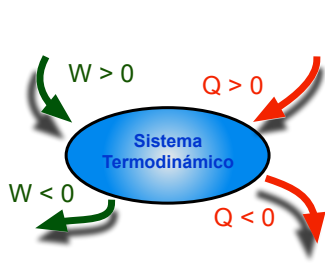
⁴³Puede emplearse el contrario; podemos utilizar cualquiera de los dos si somos coherentes, pero en este curso seguiremos el que explicamos en estas páginas.

• **Ejemplo:** Calor intercambiado en la compresión y expansión isoterma. Tenemos n moles de un gas ideal encerrado en un cilindro como en la figura 2b donde mantenemos el gas en contacto con un foco térmico a la temperatura T_o constante. Calculamos primero el calor intercambiado con dicho foco cuando comprimimos el gas movemos el émbolo desde el volumen V_b hasta $V_a < V_b$.

Puesto que la energía interna del gas es sólo función de su temperatura (ecuación 3) que no cambia tendremos $\Delta U = 0$ luego,

$$\Delta U = 0 = Q + W ; \quad Q = -W = n R T_o \ln \left(\frac{V_a}{V_b} \right) < 0$$

pues $V_a < V_b$ donde el trabajo $W_m > 0$ lo hemos calculado en el ejemplo de la pag. 17.



Al *comprimir el gas* efectuamos un trabajo *sobre* el sistema aportando energía, para que la energía interna del gas permanezca constante ($\Delta U = 0$) ésta debe *salir* del mismo, por lo que cede calor $Q < 0$ al foco térmico.

El proceso inverso es la *expansión isoterma*, si el gas se expande desde V_a hasta $V_b > V_a$ tendremos $W_m < 0$ pues *realiza trabajo*. En cambio, como $\Delta U = 0 = Q + W$ se tiene,

$$Q = -W_m = n R T_o \ln \left(\frac{V_b}{V_a} \right) > 0$$

Figura 13: Esquema del criterio de signos del calor y trabajo.

pues en la expansión $V_b > V_a$ y podemos repetir el argumento anterior.

Como *el gas realiza trabajo* sobre el exterior $W_m < 0$ y debe tomar energía del foco $Q > 0$ para mantener su energía interna constante.

3. Funciones termodinámicas

Partiendo del primer principio (ecuación. 6) podemos definir un conjunto de funciones que son útiles en diferentes procesos termodinámicos. Seguidamente introduciremos algunas para para sistemas cerrados hidrostáticos que son el principal objeto del presente curso. Sus variables de estado son (p, V, T) pero - como vimos en la sección 1.2.2- ha de existir una ecuación (desconocida) de estado $f(p, V, T) = 0$, luego solo dos variables son independientes. Además, la energía interna U es también una función de estado, lo que nos permite ampliar los posibles cambios de variable.

3.1. Entalpía

Definimos la *entalpía* para un sistema hidrostático cerrado como la función de estado siguiente,

$$H(p, V, U) = U + pV$$

de modo que diferenciando $dH = dU + p dV + V dp$ y si empleamos el primer principio (6) encontramos $dH = dQ + V dp$. De modo que para un proceso es *isóbaro* o a *presión constante* ($dp = 0$) tendremos $dH = dQ$.

En un sistema hidrostático cerrado el intercambio de calor a presión constante es igual a la variación de entalpía del sistema.

La entalpía es obviamente una *magnitud extensiva* por su definición y del mismo modo que para otras funciones termodinámicas (como la energía interna) se introducen como variables *intensivas* la *entalpía*

molar $h_m = H/n$ y la entalpía específica $h = H/M$.

Podemos obtener una expresión para la entalpía del gas ideal a partir de su definición empleando la ecuación de estado,

$$H = U + PV = \left(\frac{nR}{\gamma - 1} T + C \right) + (nRT)$$

Al igual que la energía interna, la entalpía del gas ideal es también sólo función de la temperatura,

$$\boxed{H(T) = nR \frac{\gamma}{\gamma - 1} T + C} \quad (7)$$

donde C es también una constante indeterminada irrelevante si calculamos variaciones ΔH de entalpía entre dos estados de equilibrio.

3.2. Capacidades caloríficas

De nuevo en un sistema hidrostático cerrado la energía interna es una función de sus variables termodinámicas (p, V, T) de las que sólo dos son independientes. Si escribimos $U(V, T)$ diferenciando,

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

De nuevo, empleando el Primer Principio y agrupando resulta,

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

y para un proceso isócoro (volumen constante) tendremos que el calor,

$$dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT = C_V dT \quad \text{luego,} \quad \boxed{C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V}$$

Esta igualdad define el *capacidad calorífica a volumen constante* C_V como la variación que experimenta la energía interna cuando se cambia la temperatura del sistema. Empleando la Ec. (3) para el caso particular del gas ideal es una constante,

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{nR}{\gamma - 1}$$

que como podemos comprobar es una magnitud extensiva característica para cada tipo de gas a través del índice adiabático γ .

La entalpía de un sistema hidrostática cerrado también puede escribirse como una función $H(p, T)$ y entonces,

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT$$

Podemos ahora transformar el Primer Principio empleando la definición de la entalpía y resulta $dQ = dH + V dp$ e igualando como antes,

$$dQ = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial V} \right)_T + V \right] dp$$

Para procesos a presión constante tendremos la igualdad,

$$dQ = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT = C_P dp \quad \text{entonces,} \quad \boxed{C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p}$$

que define la capacidad calorífica C_p a presión constante. De nuevo, empleando (7) para el gas ideal es también una constante,

$$C_p = \frac{\partial H}{\partial T} = \frac{n R \gamma}{\gamma - 1}$$

y tendremos también que $C_P/C_V = \gamma$ e igualmente para un gas ideal la denominada *ley de Mayer*, $C_p - C_V = n R$.

3.3. Entropía

La *entropía* S de forma diferencial se define como $dS = dQ/T$ en donde T es la temperatura del sistema⁴⁴. Para un sistema hidrostático cerrado es función de dos variables independientes, por ejemplo, $S(T, V)$ y en el caso particular del gas ideal podemos encontrar una expresión explícita.

Partiendo del Primer Principio (6) para un sistema gas ideal,

$$dQ = dU + p dV$$

y empleando la ecuación de estado $p = n R T/V$ como $U(T)$ tendremos,

$$dQ = C_V dT + \frac{n R T}{V} dV$$

Introduciendo $dS = dQ/T$ e integrando la ecuación anterior, sustituyendo $C_V = n R/(\gamma-1)$ obtenemos,

$$\boxed{S(T, V) = n R \left[\frac{1}{\gamma - 1} \ln(T) + \ln(V) \right] + C} \quad (8)$$

en donde C es una constante arbitraria. Podemos encontrar expresiones equivalentes $S(p, T)$, $S(p, V)$ empleando la ecuación de estado del gas en función de dos variables independientes como veremos en la siguiente sección (3.4). Si consideramos la variación de entropía ΔS en un proceso entre dos estados inicial y final,

$$\boxed{\Delta S = n R \left[\frac{1}{\gamma - 1} \ln \frac{T_f}{T_i} + \ln \frac{V_f}{V_i} \right]} \quad (9)$$

La entropía es una magnitud *extensiva* y también podemos definir la *entropía molar* $s_m = S/n$ y *específica* $s = S/M$ por unidad de masa. Los procesos donde se mantiene la entropía $S(U, V)$ constante son denominados *procesos adiabáticos*.

Un proceso *isentrópico* o *adiabático* en que la entropía $\Delta S = 0$ en el que por consiguiente $\Delta Q = 0$ pues no hay interacción térmica y es reversible. Un ejemplo de procesos isentrópico es la expansión o compresión adiabática del ejemplo de la pag. 17 donde calculamos el *trabajo reversible* de expansión o compresión de un gas ideal adiabáticamente aislado.

⁴⁴Veremos posteriormente el significado de esta definición al introducir el Segundo Principio.

• **Ejemplo** Calor intercambiado en un proceso isotermo. En el ejemplo del cálculo del trabajo y calor en un proceso isotermo⁴⁵ de la pag. 21 entre los volúmenes V_i y V_f

$$Q = -W = nRT_o \ln \frac{V_f}{V_i} < 0$$

donde T_o es la temperatura del foco de la figura 2b. Podemos calcular el calor a través del cambio de entropía en dicho proceso de equilibrio empleando la Ec. (8) anterior. Como la temperatura en el estado inicial (V_i) y final (V_f) es la misma simplemente,

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_f}{V_i} > 0$$

y el calor intercambiado con el foco en este proceso será $Q = T_o \Delta S$ que es los que obtuvimos en el ejemplo citado, aunque ahora no hemos calculado el trabajo⁴⁶. Alternativamente, para evaluar este calor sin hacer uso de la entropía, tendríamos que emplear el Primer Principio con $\Delta U = 0$ por ser un proceso de compresión (expansión) isoterma, $Q = -W_m > 0$ (en la expansión $Q = -W_m < 0$) como en el ejemplo de la pag. 21.

3.4. La entropía del gas ideal y curvas adiabáticas

En los problemas del presente curso trataremos frecuentemente con gases ideales en un sistema *cerrado* y adiabáticamente aislado para los que existe una expresión (ver ecuación 8) de la entropía $S(U, V, N)$. Empleando la ecuación de estado $pV = k_B N T$ y la de la energía interna $U(T)$ del gas ideal (3) se transforma en varias fórmulas equivalentes. Partiendo de (8) podemos recuperar dos relaciones termodinámicas generales que obtuvimos anteriormente (ecuación 16) calculando las derivadas parciales de la ecuación anterior y empleando la ecuación de estado,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_V = \frac{\partial}{\partial V} (k_B N \ln V) \quad \text{luego,} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U = \frac{P}{T}$$

también tendremos,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V = \frac{\partial}{\partial U} \left(\frac{k_B N}{\gamma - 1} \ln U \right) \quad \text{tendremos,} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V = \frac{1}{T}$$

También podríamos hacer el proceso inverso y desde (8) recuperar la ecuación de estado del gas ideal $pV = k_B N T$ empleando las relaciones encajadas⁴⁷ que son generales.

También a partir de la ecuación (8) podemos encontrar tres expresiones equivalentes para la de la variación de entropía ΔS de un gas ideal entre un estado inicial (i) otro final (f), en función de sus variables de estado (p, V, T),

$$\Delta S = k_B N \left[\ln \frac{V_f}{V_i} + \frac{1}{\gamma - 1} \ln \frac{T_f}{T_i} \right] \quad (10)$$

$$\Delta S = k_B N \left[\frac{\gamma}{\gamma - 1} \ln \frac{T_f}{T_i} - \ln \frac{p_f}{p_i} \right] \quad (11)$$

$$\Delta S = \frac{k_B N}{\gamma - 1} \left[\ln \frac{p_f}{p_i} + \gamma \ln \frac{V_f}{V_i} \right] \quad (12)$$

⁴⁵También lo empleamos en el ciclo de Carnot (ecuación 20) para las isotermas BC y DA de la figura 15

⁴⁶Lo mismo que tendremos en la ecuación (20) del ciclo de Carnot.

⁴⁷Queda esta tarea como un ejercicio.

Estas expresiones son prácticas cuando estudiamos en un sistema *cerrado* un gas ideal en un proceso donde entropía es constante (isentrópico o adiabático). Si durante el mismo se mantiene constante una de las variables de estado (p, V, T) podemos hacer $\Delta S = 0$ en una de las ecuaciones (10-12) y obtenemos una relación entre las otras dos,

$$\text{Eq. (10); } \Delta S = 0 \rightarrow \boxed{TV^{(\gamma-1)} = \text{cte.}} \quad (13)$$

$$\text{Eq. (11); } \Delta S = 0 \rightarrow \boxed{pT^{\gamma/(1-\gamma)} = \text{cte.}} \quad (14)$$

$$\text{Eq. (12); } \Delta S = 0 \rightarrow \boxed{pV^{\gamma} = \text{cte.}} \quad (15)$$

Estas ecuaciones para un proceso adiabático de un gas ideal permiten relacionar las variables del estado inicial y final que no son constantes en el proceso considerado.

3.5. Coeficientes de dilatación y compresibilidad

Los coeficientes de dilatación y compresibilidad se escriben en función de la ecuación de estado y su medida permite obtener información sobre la misma. Se define el *coeficiente de dilatación* cúbica α como,

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

que caracteriza el cambio de volumen unitario cuando cambiamos la temperatura manteniendo constante la presión. En general se tiene que $\alpha = \alpha(T, p)$. El *coeficiente de compresibilidad isoterma* se define análogamente,

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_T$$

donde el signo negativo se introduce para que sea positivo cuando incrementamos la presión.

3.6. Condiciones de equilibrio de un sistema hidrostático

Para un sistema hidrostático podemos relacionar esta nueva función de estado $S = S(U, V)$ con el Primer Principio en forma diferencial $dU = dQ + (-p) dV$ y obtendremos,

$$dS \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U dV = \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} dU - \frac{(-p)}{T} dV$$

de donde resultan las igualdades,

$$\boxed{\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V = \frac{1}{T}} \quad \text{y} \quad \boxed{\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U = \frac{p}{T}} \quad (16)$$

Hay que subrayar que estas dos relaciones son *generales* pues no hemos hecho ninguna hipótesis sobre el sistema al que se aplican.

A partir de la entropía $S(U, V, N)$ y (16) podemos recuperar las condiciones de equilibrio que obtuvimos en la sección 1.2.1 para un sistema hidrostático. Vamos a considerar que la pared diatérmica de la figura 4b es móvil y divide el volumen en dos partes $V = V_1 + V_2$ luego $dV_1 = -dV_2$. Además por ser un

sistema aislado ha de conservarse la energía interna de modo que $U = U_1 + U_2$ y $dU_1 = -dU_2$ es decir, uno de los gases gas sólo cambia su energía a expensas del otro. Puesto que la entropía es una magnitud extensiva tendremos que,

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

es la suma de las entropías de cada uno de los gases y diferenciando,

$$dS = \left[\left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1} \right)_{V_1} dU_1 + \left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1} \right)_{U_1} dV_1 \right] + \left[\left(\frac{\partial S_2}{\partial U_2} \right)_{V_2} dU_2 + \left(\frac{\partial S_2}{\partial V_2} \right)_{U_2} dV_2 \right]$$

sustituyendo las ligaduras (U y V constantes) del sistema aislado,

$$dS = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dU_1 + \left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2} \right) dV_1 \simeq 0$$

Para que exista equilibrio la entropía ha de ser un extremos $dS \simeq 0$ (máximo) de modo que la solución de la ecuación es $p_1 = p_2$ y $T_1 = T_2$ para que el estado sea de equilibrio.

3.7. Capacidades caloríficas

Podemos volver sobre la definición de las capacidades caloríficas de la sección 3.2 y generalizar la *ley de Mayer* para un sistema hidrostático cerrado empleando las relaciones anteriores. Podemos relacionar las derivadas de la entropía con las capacidades empleando propiedades de las derivadas parciales,

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \times \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{(\partial S / \partial U)_V} \times \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \quad \text{luego,} \quad \boxed{C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V}$$

Para la capacidad calorífica a presión constante $C_p = (\partial H / \partial T)_p$ empleamos la entalpía definida en la sección (3.1) donde obtuvimos $dH = dQ + V dp$ siendo ahora $dQ = T dS$. Para un sistema hidrostático cerrado podemos tomar $H = H(S, p)$ y diferenciando,

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p dS + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S dp = T dS + V dp$$

Igualando en ambos lados de la igualdad resulta,

$$\boxed{\left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p = T} \quad \text{luego,} \quad \boxed{\left(\frac{\partial H}{\partial V} \right)_S = V}$$

y podemos operar como antes en la primera expresión,

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \times \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_p = C_p \times \frac{1}{(\partial S / \partial T)_p} \quad \text{entonces,} \quad \boxed{C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p}$$

De nuevo estas relaciones son generales para todos los sistemas termodinámicos.

4. Segundo Principio

El Primer Principio introduce el calor como una forma de transferencia de energía entre los cuerpos macroscópicos y un balance donde todos los intercambios de energía que lo respetan son posibles. Sin embargo, existen procesos entre dos estados de equilibrio que satisfacen el Primer Principio pero que nunca observamos en la naturaleza.

Por ejemplo, la transferencia espontánea de energía térmica tiene siempre lugar del cuerpo más caliente al más frío y nunca al revés, a pesar que el proceso inverso también cumple el Primer Principio. Para determinar la dirección de la transferencia de energía es necesario introducir el Segundo Principio de la Termodinámica del equilibrio.

Para fundamentar dicho principio se emplea el concepto de *proceso cíclico*, *motor* o *máquina termodinámica* que parte de un estado del sistema y tras efectuar diversos procesos vuelve al estado inicial. Es decir, podemos encadenar un conjunto de procesos de modo que un sistema termodinámico transite por un conjunto de estados termodinámicos volviendo al de partida. Cada proceso individual puede tener características diferentes (pueden ser reversibles o irreversibles, isentrópico, isoterma,...) pero el sistema ha de pasar siempre por los mismos estados intercambiando calor y trabajo con el entorno.

Además, por ser cíclico, las funciones de estado del sistema toman el mismo valor en el punto inicial y final del ciclo y cuando *todos* los tramos del ciclo son reversibles, además se conservarán otras magnitudes termodinámicas⁴⁸.

4.1. Maquinas termodinámicas

En este curso vamos a introducir dos tipos de máquinas térmicas, el *motor térmico* y la *máquina frigorífica* que se encuentran esquematizadas en la figura 14. De nuevo, se trata de una idealización en la que un conjunto de procesos hace que un sistema termodinámico opere cíclicamente intercambiando calor y trabajo con el entorno.

El esquema de la figura 14a representa un *máquina termodinámica* M que opera entre un foco caliente (FC) a la temperatura T_c y otro frío (FF) con temperatura $T_F < T_c$. Tendremos entonces que,

Un *motor térmico* es una máquina termodinámica que opera cíclicamente y produce trabajo ($W < 0$) tomando calor ($Q_C > 0$) de un foco térmico caliente (o varios⁴⁹) y cediendo calor ($Q_F < 0$) a un foco frío (o varios).

Puesto que el sistema vuelve al estado inicial, la energía interna ha de conservarse siempre $(\Delta U)_{ciclo} = Q_C + Q_F + W$ y siguiendo el convenio de signos podemos escribir $Q_C = |Q_c| > 0$, $W = -|W| < 0$ y $Q_F = -|Q_F| < 0$ luego,

$$(\Delta U)_{ciclo} = 0 = |Q_C| - |Q_F| - |W| = 0 \quad \text{y} \quad |Q_C| = |Q_F| + |W|$$

para que se cierre el ciclo. La razón entre el trabajo obtenido⁵⁰ en el ciclo $W > 0$ y el calor consumido⁵¹ (positivo) por el sistema define el *rendimiento* del motor termodinámico.

El *rendimiento* $0 < \eta < 1$ de un motor termodinámico compuesto varios procesos es la razón entre el trabajo total producido $W_c < 0$ con signo positivo $W' = |W| > 0$ y el calor absorbido $Q_{(+)} > 0$ por el sistema.

⁴⁸Por ejemplo, la entropía $\Delta S_{ciclo} = 0$ se conserva si todos los procesos del ciclo son reversibles

⁴⁹La definición se generaliza para un número finito de focos térmicos calientes y fríos pero para simplificar sólo consideramos dos, uno frío y otro caliente.

⁵⁰Se refiere a todo el trabajo realizado (negativo) pues en un ciclo genérico puede haber trabajos positivos y negativos.

⁵¹La suma de los calores positivos, es decir, los que entran en el sistema.

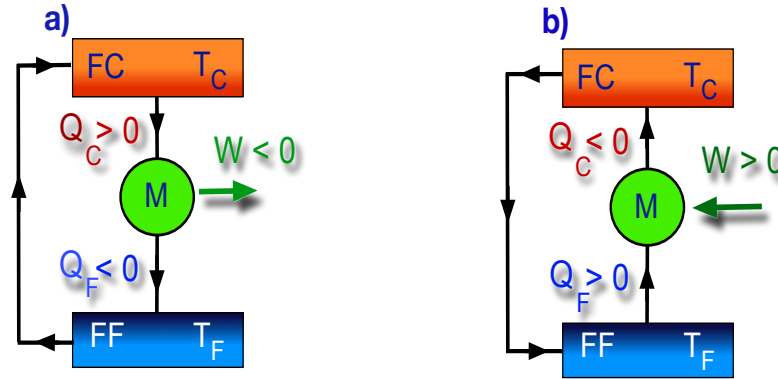


Figura 14: Esquemas de un motor térmico (a) y una máquina frigorífica (b) que operan entre un foco frío (FF) y otro caliente (FC) siendo $T_F < T_C$. Las flechas negras indican el sentido de operación del ciclo y las verdes el trabajo W que se *extrae* o se produce *sobre* el sistema.

$$\eta = \frac{W'_c}{Q_{(+)}} \quad (17)$$

En esta expresión $W = \sum_i W_i$ donde $W_i < 0$ y $Q_+ = \sum_i Q_{+,i}$ siendo $Q_{+,i} > 0$ y el índice i denota todo los procesos del ciclo. Específicamente, para el *motor termodinámico* de la figura 14a que sólo tienen dos procesos tendremos,

$$\eta = \frac{|Q_C| - |Q_F|}{|Q_C|} = 1 - \frac{|Q_F|}{|Q_C|} < 1 \quad (18)$$

La ecuación (17) puede entenderse simplemente como la razón entre *lo que obtengo* (trabajo) y lo que me cuesta producirlo (calor). Puesto que η ha de ser un número positivo menor que la unidad, le cambiamos el signo a W , pues por el convenio de signos el trabajo *extraído* es negativo (lo hace el sistema).

La figura 14b muestra el esquema de una *máquina frigorífica* que opera en el sentido contrario al motor de la figura 14a pues toma calor del foco frío, recibe trabajo, y lo traslada al más caliente.

Una máquina *refrigerante* o *frigorífica* es un sistema que opera cíclicamente, recibe energía en forma de trabajo ($W > 0$), absorbe energía en forma de calor de un foco frío ($Q_F > 0$) y lo cede a otro foco caliente ($Q_C < 0$).

Para el refrigerador del esquema 14b, la variación de la energía interna $(\Delta U)_{ciclo} = Q_F + Q_C + W$ en el ciclo ha de ser nula de nuevo. Ahora $Q_C = |Q_C| < 0$ ya que el motor *pasa* este calor al foco caliente, $W_c = |W_c| > 0$ pues el M *consume* trabajo en su operación y $Q_F = |Q_F| > 0$ pues el motor *recibe* este calor del foco frío. Luego,

$$(\Delta U)_{ciclo} = 0 = |W| + |Q_F| - |Q_C| = 0 \quad \text{luego,} \quad |Q_C| = |Q_F| + |W|$$

De este modo el foco frío pierde energía, pues el motor M se la pasa al foco caliente Q_c consumiendo trabajo. Se define la *eficiencia* de la máquina frigorífica como la razón entre el calor Q_C (negativo) que se traspa al foco caliente frente al trabajo W (positivo) que nos cuesta. Entonces,

Definimos la *eficiencia* $0 < \epsilon < \infty$ de una máquina frigorífica que opera mediante uno o varios procesos como la razón entre el calor cedido al foco caliente con signo positivo $Q'_c = |Q_c| > 0$ y el trabajo $W_{(+)}$ consumido.

$$\epsilon = \frac{Q'_C}{W_{(+)}} \quad (19)$$

De nuevo en esta expresión $Q_C = \sum_i Q_i$ donde $Q_i < 0$ y $W_+ = \sum_i W_{+,i}$ siendo $W_{+,i} > 0$ y el índice i denota todo los procesos del ciclo. Concretamente, para el ciclo frigorífico del esquema 14b tendremos,

$$\epsilon = \frac{|Q_C|}{|Q_C| - |Q_F|}$$

y la ecuación (19) se interpreta como la razón entre lo que deseo conseguir (extraer calor del foco frío) frente al trabajo (negativo) que me cuesta la operación. Cuando el frigorífico consume muy poco trabajo $|Q_c| \simeq |Q_F|$ y la eficiencia es elevada, y en el caso contrario $|Q_c| \gg |Q_F|$ y ϵ es pequeño.

4.2. El ciclo de Carnot

Vamos a plantear un ciclo donde todos sus tramos son procesos reversibles y el motor son n moles de un gas ideal. El diagrama⁵² pV de la figura 15 consiste en dos isotermas $pV = nRT_C$ más caliente y otra fría $pV = nRT_F$ con ($T_C > T_F$) cortadas por dos curvas adiabáticas $pV^\gamma = \text{cte.}$ (ecuación 15) que tienen una forma más inclinada.

El ciclo se establece entre los cuatro puntos de intersección $ABCD$ que se muestran en el diagrama y es recorrido en el sentido que indican las flechas. En el tramo AB el gas experimenta una *compresión adiabática*. Este proceso que analizamos en el ejemplo de la pag. 17, donde $Q_{AB} = 0$ reduciendo su volumen ($V_A > V_B$), le sigue una *expansión isoterma* en el tramo BC . Este proceso corresponde al ejemplo del cálculo del trabajo de compresión y expansión isoterma (pag. 17). De nuevo efectuamos una *expansión adiabática* en CD ($Q_{CD} = 0$) y cerramos el ciclo en AD con la compresión isoterma a la temperatura T_F más fría.

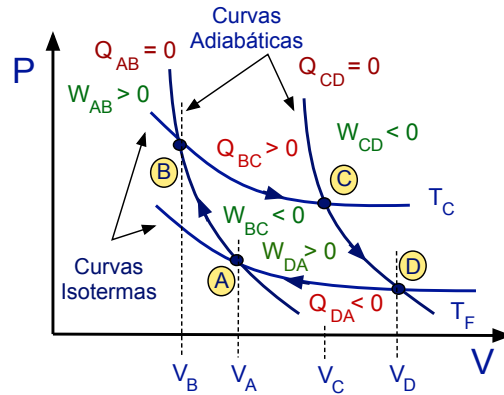


Figura 15: Diagrama PV del ciclo de Carnot.

Podemos calcular los intercambios de calor y trabajo a lo largo de cada tramo del ciclo fácilmente. Por ser un procesos adiabáticos $Q_{AB} = Q_{CD} = 0$, luego aplicando el primer principio $\Delta U_{AB} = W_{AB}$ y $\Delta U_{CD} = W_{CD}$. Tendremos,

$$W_{AB} = \Delta U_{AB} = \frac{nR}{\gamma - 1}(T_C - T_F) > 0$$

también,

$$W_{CD} = \Delta U_{CD} = \frac{nR}{\gamma - 1}(T_F - T_C) < 0$$

⁵²En realidad es una figura muy alargada por la forma de las curvas adiabáticas y se ha dibujado más ensanchado para facilitar

y tendremos $\Delta U_{CD} = -\Delta U_{AB}$. A lo largo de las dos isothermas $\Delta U = 0$ y como hemos visto en el ejemplo de expansión y compresión isoterma de la pag. 21,

$$Q_{BC} = -W_{BC} = nRT_C \ln \frac{V_C}{V_B} > 0 \quad (20)$$

de modo que el gas toma calor del foco como se indica. Para la isoterma más fría,

$$Q_{DA} = -W_{DA} = nRT_F \ln \frac{V_A}{V_D} < 0$$

como $W_{AD} > 0$ el gas entrega energía al foco para mantener su temperatura constante. Si W_c es el trabajo de todo el ciclo,

$$\Delta U = 0 = W_c + Q_{BC} + Q_{DA} \quad \text{luego,} \quad W'_c = -W_c = Q_{BC} + Q_{DA}$$

Calculamos el rendimiento del motor mediante la ecuación (17) y siendo $Q_{(+)} = Q_{BC}$ el único calor positivo,

$$\eta = \frac{W'_c}{Q_{(+)}} = \frac{Q_{BC} + Q_{DA}}{Q_{BC}} = 1 + \frac{Q_{DA}}{Q_{BC}} = 1 - \frac{|Q_{DA}|}{Q_{BC}} < 1$$

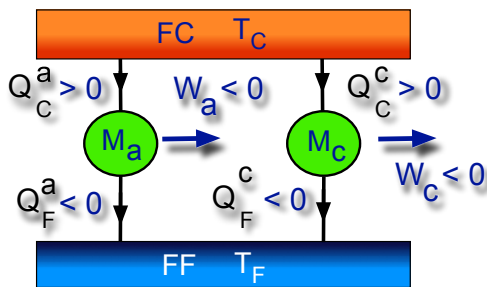


Figura 16: Las máquinas M_a y M_c (de Carnot) operan cíclicamente entre los focos térmicos FF y FC de temperaturas $T_C > T_F$.

Podemos simplificar aún más la expresión que resulta empleando para las adiabáticas AB y CD la ecuación (13) de modo que,

$$T_F V_A^{\gamma-1} = T_C V_B^{\gamma-1}$$

y,

$$T_F V_D^{\gamma-1} = T_C V_C^{\gamma-1}$$

dividiendo ambas ecuaciones $V_A/V_D = V_B/V_C$ y queda,

$$\frac{|Q_{DA}|}{Q_{BC}} = \frac{T_F \ln(V_B/V_C)}{T_C \ln(V_A/V_D)} = \frac{T_F}{T_C}$$

y finalmente,

$$\eta = 1 - \frac{T_F}{T_C} < 1$$

Para un gas ideal el rendimiento de un motor de Carnot no depende más que de la razón entre las temperaturas de los dos focos térmicos⁵³. Además, todos los ciclos de Carnot que operan entre dos focos térmicos a las mismas temperaturas tienen igual rendimiento.

Aunque hemos considerado n moles de un gas ideal por ser más simple, podemos generalizar los argumentos para un gas cualquiera. Si el ciclo reversible de la figura 15 opera entre dos curvas adiabáticas (AB y CD) donde no se intercambia calor con el exterior ($Q_{AB} = Q_{CD} = 0$) a lo largo de estos dos procesos tendremos $\Delta U_{AB} = W_{AB} > 0$ (el gas se comprime) y $\Delta U_{CD} = W_{CD} < 0$ (expansión).

A lo largo de la isoterma más caliente (T_C) toma calor del foco ($Q_{BC} > 0$) al aumentar su volumen y lo cede cuando recorre la isoterma más fría $Q_{DA} < 0$ de temperatura T_F . De nuevo siendo $(\Delta U)_{ciclo} = 0$ el rendimiento será,

$$\eta = 1 - \frac{|Q_{DA}|}{Q_{BC}} < 1 \quad (21)$$

Sin embargo, al no ser el gas ideal no podemos relacionar Q_{DA} y Q_{BC} directamente con las temperaturas T_F y T_C como antes.

4.3. Segundo Principio

Existen varias formulaciones del Segundo Principio que aunque parecen desconectadas son todas equivalentes⁵⁴ como los dos enunciados siguientes;

(*Clausius*) Es imposible construir un dispositivo (motor termodinámico) que tenga como único efecto la transferencia de calor de un foco térmico a otro de mayor temperatura.

(*Kelvin-Planck*) Es imposible construir un dispositivo (motor termodinámico) que tenga como único efecto la extracción de calor de un foco térmico y su conversión íntegra en trabajo.

Podemos entender estos dos enunciados como *axiomas* que nos dicen qué procesos espontáneos son imposibles en la naturaleza aunque respeten el balance de energía del primer principio.

4.4. Teorema de Carnot

El concepto del ciclo de Carnot reversible junto con el segundo principio lleva a una conclusión importante denominada *teorema de Carnot* que pueden enunciarse del siguiente modo,

Ningún ciclo motor que funcione entre dos focos térmicos de temperaturas dadas y diferentes tienen rendimiento superior al de un ciclo de Carnot que funcione entre dichos focos.

Para probarlo⁵⁵ consideramos dos máquinas térmicas que operan entre dos focos térmicos, FC a la temperatura T_C y otro más frío FF con $T_F < T_C$ como se indica en la figura 16. La máquina M_c es un ciclo de Carnot reversible y M_a opera en un ciclo reversible o irreversible. Por construcción el trabajo que entregan ambas al medio $W_c = W_a$ es el mismo y aplicando el primer principio tendremos,

$$|W_a| = |Q_C^a| - |Q_F^a| \quad \text{y también,} \quad |W_c| = |Q_C^c| - |Q_F^c|$$

⁵³Esta ecuación nos lleva a una paradoja; si la temperatura del foco frío es nula el rendimiento del ciclo es la unidad. Es decir, se convertiría calor en trabajo con una eficiencia del 100 %, esto conecta con el segundo principio que discutimos seguidamente.

⁵⁴Analizado en detalle en las pags. 128-129 de la Ref. [3].

⁵⁵La demostración se encuentra en las pags. 131-133 de la Ref. [3] o en la Ref. [4] pags. 380-381.

En donde $|Q_C^a|, |Q_C^c|$ son los calores tomados (positivos) del foco caliente FC y $|Q_F^a|$ y $|Q_F^c|$ los cedidos (negativos) al foco frío. Para el rendimiento (17) de ambos ciclos,

$$\eta_a = \frac{|W_a|}{Q_C^a} \quad ; \quad \eta_c = \frac{|W_c|}{Q_C^c}$$

y como el numerador es el mismo para que $\eta_a > \eta_c$ ha de tenerse que $Q_C^c > Q_C^a$. Como el ciclo de Carnot es reversible, podemos invertirlo y combinar ambas máquinas para obtener el sistema refrigerador de la figura 17. Esta combinación de dos ciclos toma un calor $|Q_F^c| - |Q_F^a| > 0$ del foco frío y transfiere $|Q_C^c| - |Q_C^a| < 0$ al foco caliente.

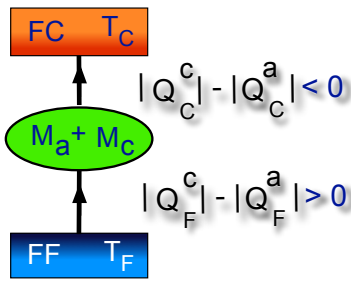


Figura 17: Combinación de las máquinas M_a y M_b de la Fig. (16).

Como el trabajo $|W_c| = |W_a|$ es el mismo, aplicando el primer principio,

$$|W_a| = |Q_C^a| - |Q_F^a| = |Q_C^c| - |Q_F^c| = |W_c|$$

y despejando,

$$|Q_C^a| - |Q_C^c| = |Q_F^a| - |Q_F^c| = -(|Q_F^c| - |Q_F^a|) > 0$$

Según esta última ecuación pasaríamos íntegramente calor del foco frío FF al más caliente FC con un trabajo $W = W_a - W_c$ nulo, lo que contradice el enunciado de Clausius del segundo principio. En consecuencia ha de tenerse $\eta_a \leq \eta_c$ para salvar esta contradicción y una consecuencia de este teorema es que,

Todos los ciclos motores de Carnot que funcionan entre dos focos térmicos dados tienen el mismo rendimiento.

Basta aplicar a las figuras 16 y 17 el mismo razonamiento dos veces. Si M_a es ahora un ciclo de Carnot $\eta_a \leq \eta_c$ y tendremos también $\eta_c \leq \eta_a$ de modo que $\eta_a = \eta_c$. Por otra parte ya hemos visto que para un ciclo de Carnot,

$$\eta_c = 1 - \frac{Q_F}{Q_C} = 1 - \frac{T_F}{T_C}$$

su rendimiento sólo depende de la razón de las temperaturas de sus focos.

4.5. La escala absoluta de temperaturas

En estas notas hemos empleado la escala absoluta de temperaturas o *escala Kelvin* por ser la unidad del sistema MKS. Otras escalas de temperatura comunes –Celsius o Fahrenheit– dependen del procedimiento de medida, es decir, *del tipo de termómetro*. El teorema de Carnot permite introducir un escala de temperaturas que es independiente del modo en que medimos la temperatura del sistema. Es decir, una escala universal *independiente* del tipo de termómetro que empleado para medir la temperatura⁵⁶.

Para introducir el concepto de temperatura absoluta supongamos utilizamos algún tipo de termómetro (p. ej. en grados centígrados) que nos proporciona *una medida de la empírica* $\theta(T)$ de la temperatura de los focos térmicos. Su valor será diferente del que proporciona la escala Kelvin que hemos empleado hasta ahora y con el medimos la temperatura de los tres focos del esquema de la figura 18.

Este último consta de tres máquinas térmicas M_a , M_b y M_c que operan mediante ciclos de Carnot reversibles. La máquina M_a toma calor $Q_C^a > 0$ del foco FC a la temperatura $\theta_C = \theta(T_C)$ y entrega

⁵⁶Para más detalles de la derivación puede consultarse la sección 21.8 del volumen 1 de la referencia [4] o la 4.5 del libro [3].

$Q_F^a < 0$ al foco frío FA de temperatura $\theta_A = \theta(T_A) < \theta_C$. Las otras dos M_b y M_c operan en cadena entre los focos térmicos FC , FB y FC cuyas temperaturas serán $\theta_C > \theta_B = \theta(T_B) > \theta_A$.

Construimos los ciclos de modo que son iguales los calores $Q_C^a = Q_C^b > 0$ tomados de FC por M_a y M_b . Igualmente $Q_F^a = Q_F^c < 0$ para los calores cedidos por M_a y M_c al foco frío FA . Para que se cierre el balance de energía de ambos ciclos tiene que suceder también que $|Q_F^b| = |Q_C^c|$ para el calor cedido al foco frío de M_b que será numéricamente igual al que toma de FB la máquina M_c . De este modo, la máquina M_a funciona igual que las M_b y M_c concatenadas.

Según la ecuación (21) los rendimientos de cada una de tres máquinas serán respectivamente,

$$\begin{aligned}\eta_a &= 1 - \frac{|Q_F^a|}{Q_C^a} \\ \eta_b &= 1 - \frac{|Q_F^b|}{Q_C^b} \\ \eta_c &= 1 - \frac{|Q_F^c|}{Q_C^c}\end{aligned}$$

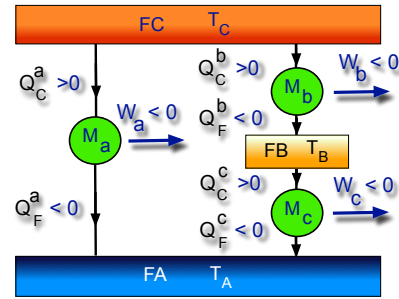


Figura 18: Combinación de tres máquinas de Carnot M_a , M_b y M_c que operan con un foco térmico FB intermedio.

Como hemos visto⁵⁷, el calor intercambiado $Q_{BC} > 0$ en el ciclo de Carnot (figura 15) a lo largo de la expansión isoterma BC sólo depende de la temperatura $\theta(T_C)$ que suponemos medida con cualquier tipo de termómetro. Lo mismo sucede con el calor cedido $Q_{DA} < 0$ en la compresión isoterma DA ; es sólo función de $\theta(T_F)$. Por tanto, los cocientes en η_a , η_b y η_c serán,

$$\frac{|Q_F^a|}{Q_C^a} = f(\theta_C, \theta_A) \quad \frac{|Q_F^b|}{Q_C^b} = f(\theta_C, \theta_B) \quad \frac{|Q_F^c|}{Q_C^c} = f(\theta_B, \theta_A)$$

Vamos a examinar la razón que aparece en η_a que por construcción es,

$$\frac{|Q_F^a|}{Q_C^a} = \frac{|Q_F^c|}{Q_C^c} \times 1 = \frac{|Q_F^c|}{Q_C^c} \times \frac{|Q_F^b|}{Q_C^b} = \frac{|Q_F^b|}{Q_C^b} \times \frac{|Q_F^c|}{Q_C^c} \quad \text{o bien,} \quad \eta_a = \eta_b \times \eta_c$$

Los cocientes serán una función $f(\theta_i, \theta_j)$ que sólo depende de las temperaturas θ_i y θ_j . Podemos escribir,

$$\frac{|Q_F^a|}{Q_C^a} = f(\theta_C, \theta_A) = f(\theta_C, \theta_B) \times f(\theta_B, \theta_A) = \frac{|Q_F^b|}{Q_C^b} \times \frac{|Q_F^c|}{Q_C^c}$$

Para que esta igualdad se cumpla las funciones $f(\theta_i, \theta_j)$ sólo pueden ser un cociente de otras dos funciones $\phi(\theta) > 0$ (desconocidas) de la forma $f(\theta_i, \theta_j) = \phi(\theta_i)/\phi(\theta_j)$. Para las tres máquinas de Carnot de la figura 18 tendremos $|Q_F^a| = \phi(\theta_A)$, $Q_C^a = \phi(\theta_C)$, $|Q_C^c| = \phi(\theta_B)$, etc. Los cocientes anteriores quedan,

$$\frac{|Q_F^a|}{Q_C^a} = \frac{\phi(\theta_A)}{\phi(\theta_C)} = \frac{\phi(\theta_A)}{\phi(\theta_B)} \times \frac{\phi(\theta_B)}{\phi(\theta_C)}$$

donde las funciones $\phi > 0$ son siempre positivas. Este argumento para dos máquinas consecutivas que operan entre los focos térmicos FC y FA de la figura 18 puede extenderse a un número finito $1, 2, 3, \dots, N$ de máquinas de Carnot y tendríamos,

⁵⁷Ejemplo de la página 21 de la compresión y expansión isoterma de un gas ideal.

$$\frac{|Q_F^a|}{Q_C^a} = \frac{\phi(\theta_A)}{\phi(\theta_C)} = \frac{\phi(\theta_A)}{\phi(\theta_1)} \times \frac{\phi(\theta_1)}{\phi(\theta_2)} \times \dots \times \frac{\phi(\theta_N)}{\phi(\theta_C)}$$

Podríamos expresar la razón entre los calores que aparecen en η_a si los definimos proporcionales a la función *temperatura absoluta* $T = \phi(\theta)$ de modo que,

$$\frac{|Q_F^a|}{Q_C^a} = \frac{T_A}{T_C} \quad \text{y también,} \quad \frac{|Q_F^a|}{Q_C^a} = \frac{T_A}{T_C} = \frac{T_A}{T_1} \times \frac{T_2}{T_3} \times \dots \times \frac{T_N}{T_C} \quad (22)$$

y la medida de la razón entre los calores en el rendimiento del ciclo resulta independiente del sistema empleado para medir la temperatura. La función $\phi(\theta)$ dependerá del termómetro con que se mide θ , pero su valor es independiente de la escala termométrica utilizada.

Determinar el origen de la escala Kelvin lleva a una paradoja pues establecer un ciclo de Carnot donde la isoterma más fría sea $T_F = \phi(\theta_F) = 0$ lo que en (21) arroja un rendimiento $\eta = 1$ en contradicción con el segundo principio (Kelvin-Planck). Además la compresión isoterma DA de dicho ciclo sería también una curva adiabática, puesto que en este caso $Q_{DA} = T_F \Delta S_{DA} = 0$. De aquí la *inaccesibilidad del cero absoluto* pues podemos aproximarnos tanto como nos permita la tecnología pero no alcanzarlo.

4.6. Desigualdad de Clausius y entropía

Vamos a probar la siguiente *desigualdad de Clausius*,

En un proceso cíclico de un sistema cerrado que intercambia las cantidades de calor Q_1, Q_2, \dots, Q_N con N focos térmicos de temperaturas T_1, T_2, \dots, T_N se tiene que,

$$\sum_{i=1}^{i=N} \frac{Q_i}{T_i} \leq 0 \quad (23)$$

donde la igualdad se satisface cuando el proceso es reversible.

Primero comprobaremos esta desigualdad para el caso simplificado que ilustra la figura 19, que opera cíclicamente y consta de tres focos térmicos F_o, F_1, F_2 cuyas temperaturas son $T_2 > T_1 > T_o$. Es irreversible la máquina térmica M_I mientras que M_A y M_B son máquinas de Carnot reversibles.

La primera toma calor $Q_C^I > 0$ de F_2 , cede $Q_F^I < 0$ a F_1 y M_B absorbe $Q_C^B > 0$ de F_1 y entrega $Q_F^B < 0$ a F_o . La máquina reversible M_A opera como un ciclo frigorífico, tomando $Q_F^A > 0$ de F_o y entrega $Q_C^A < 0$ a F_2 . El trabajo producido por M_I (irreversible) y M_B (reversible) serán respectivamente $W_I < 0$ y $W_B < 0$, mientras que para el ciclo frigorífico M_A tendremos $W_A > 0$.

Por construcción fijamos $|Q_C^A| = |Q_C^I|$ y $|Q_C^B| = |Q_F^I|$ y al operar como un ciclo tendremos $\Delta U_{sis} = Q_{sis} + W_{sis} = 0$. El trabajo total será,

$$W_{sis} = W_I + W_B + W_A = -|W_I| - |W_B| + |W_A|$$

y cancelando los que son iguales para el calor tendremos,

$$Q_{sis} = Q_C^A + Q_F^A + Q_C^B + Q_F^B + Q_C^I + Q_F^I = Q_F^A + Q_F^B$$

Donde $Q_{sis} = |Q_F^A| - |Q_F^B| < 0$ resulta ser el calor intercambiado por el sistema con el foco F_o más frío.

Tendremos un trabajo W_{sis} positivo, puesto que en caso contrario ($W_{sis} < 0$) el sistema del esquema 19 se tendría $Q_{sis} = -W_{sis} > 0$ y tomaríamos calor del foco F_o sin consumir trabajo

El trabajo $W_{sis} > 0$ en el esquema de la figura 19 ha de ser positivo. El trabajo consumido $W_A > 0$ por el refrigerador M_a ha de ser mayor que la suma de los trabajos producidos por los motores M_I y M_B , pues

en caso contrario no se cumpliría el segundo principio (Kelvin-Planck). Como $\Delta U_{sis} = Q_{sis} + W_{sis} = 0$ al ser $W_{sis} > 0$ tendremos $Q_{sis} < 0$.

Utilizando (22) para las máquinas de Carnot reversibles M_B y M_A ,

$$\frac{|Q_F^A|}{Q_C^A} = \frac{T_o}{T_2} \quad ; \quad |Q_F^A| = Q_C^A \times \frac{T_o}{T_2} \quad \text{y también,} \quad \frac{|Q_F^B|}{Q_C^B} = \frac{T_o}{T_1} \quad ; \quad |Q_F^B| = Q_C^B \times \frac{T_o}{T_1}$$

Sustituyendo en $Q_{sis} = Q_F^A + Q_F^B < 0$ anterior y como $|Q_F^B| = |Q_F^I|$ y $|Q_F^A| = |Q_C^I|$ por construcción finalmente,

$$\frac{Q_C^I}{T_2} + \frac{Q_F^I}{T_1} < 0$$

Obtenemos la desigualdad de Clausius aplicada a la máquina irreversible M_I de la figura 19. Si la máquina M_I fuese reversible entonces tendríamos un igual en lugar de una desigualdad pues la suma de todos los calores Q_{sis} sería nula y también W_{sis} para que el ciclo combinado del esquema 19 se cierre.

Podemos generalizar⁵⁸ esta idea considerando ahora N focos térmicos de temperatura T_1, T_2, \dots, T_N con los que un sistema S cerrado intercambia los calores Q_1, Q_2, \dots, Q_n . Planteamos un ciclo de Carnot M_j entre una fuente térmica de temperatura $T_o < T_j$ arbitraria y el j -ésimo foco de temperatura T_j . Para el calor $Q_{j,o}$ intercambiado con el foco más frío a T_o , en el ciclo M_j y tendremos (ecuación 22),

$$\frac{Q_{j,o}}{Q_j} = \frac{T_o}{T_j}$$

sumando los N focos,

$$\frac{1}{T_o} \sum_{j=1}^n Q_{j,o} = \frac{Q_o}{T_o} = \sum_{j=1}^N \frac{Q_j}{T_j} \leq 0 \quad (24)$$

Donde $Q_o \leq 0$ representa el calor intercambiado con el foco a temperatura T_o que ha de ser negativo (o nulo) para respetar el segundo principio. En el caso de que todos los intercambios de calor Q_j sean reversibles, si invertimos los M_j ciclos de Carnot los calores intercambiados cambian de signo,

$$\sum_{j=1}^N \frac{-Q_j}{T_j} \leq 0 \quad \text{luego,} \quad \sum_{j=1}^N \frac{Q_j}{T_j} \geq 0 \quad (25)$$

Cuando todos los intercambios de calor son reversibles las ecuaciones (24) y (25) han de satisfacerse simultáneamente luego,

$$\boxed{\sum_{j=1}^N \frac{Q_j}{T_j} \leq 0}$$

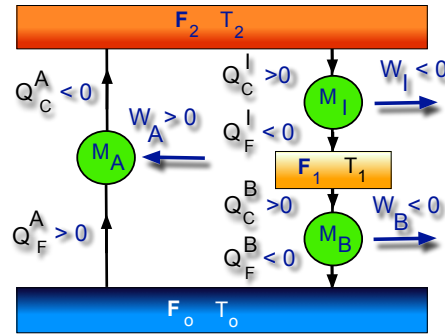


Figura 19: Las máquinas térmicas M_I (irreversible) M_A y M_B reversibles operan cíclicamente entre los focos F_o, F_1 y F_2 .

⁵⁸Ver pags. 150-151 de la Ref. [3] y en las pags. 46-48 de la Ref. [5].

donde la igualdad se satisface para intercambios de calor reversibles.

Podríamos generalizar la desigualdad anterior para un proceso cíclico continuo donde se intercambia un calor δQ_i a la temperatura T_i , y tomando el límite en la suma anterior,

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{i=1}^{i=N} \frac{\delta Q_i}{T_i} = \oint_{\Gamma} \frac{dQ}{T} \leq 0 \quad (26)$$

donde dQ es el calor intercambiado en cada etapa infinitesimal a la temperatura T y la integral se extiende sobre todos el proceso Γ continuo. Cuando este último es reversible tendremos,

$$\oint_{\Gamma} \frac{dQ}{T} = 0 \quad \text{y por tanto,} \quad \boxed{S_b - S_a = \int_a^b \frac{dQ}{T}}$$

entre dos estados a y b y definir una nueva función de estado, la *entropía* cuando el proceso es reversible. La integral anterior muestra que dQ/T es entonces una diferencial exacta y S su función potencial. Sólo se ha definido aquí para sistemas cerrados y homogéneos y es importante remarcar que,

- La entropía es una función de estado y sólo está definida para estados de equilibrio. Sólo podemos calcular sus variaciones $\Delta S = S_b - S_a$.
- El cálculo explícito de los cambios de entropía sólo puede efectuarse a lo largo de procesos reversibles que conecten dos estados inicial y final de equilibrio

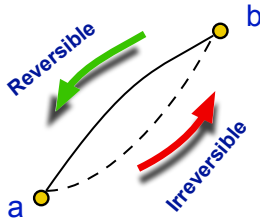


Figura 20: Sistema que opera con un tramo ab irreversible (trazos) y bc reversible (línea continua).

Consideremos un sistema que opera cíclicamente siguiendo el esquema 20 entre dos estados de equilibrio a y b unidos por un tramo reversible y otro irreversible. De la desigualdad de Clausius (26) tendremos,

$$\oint_{\Gamma} \frac{dQ}{T} = \underbrace{\int_a^b \frac{dQ}{T}}_{\text{Irreversible}} + \underbrace{\int_b^a \frac{dQ}{T}}_{\text{Reversible}} \leq 0$$

siempre entre los estados a y b considerados. Para el tramo reversible la entropía $S_a - S_b$ puede evaluarse,

$$\underbrace{\int_a^b \frac{dQ}{T}}_{\text{Irreversible}} + (S_a - S_b)_{\text{Rev.}} = \underbrace{\int_a^b \frac{dQ}{T}}_{\text{Irreversible}} - (S_b - S_a)_{\text{Rev.}} \leq 0$$

luego,

$$\boxed{\left(\int_a^b \frac{dQ}{T} \right)_{\text{Irrev.}} \leq (S_b - S_a)_{\text{Rev}} = \Delta S_{ab}}$$

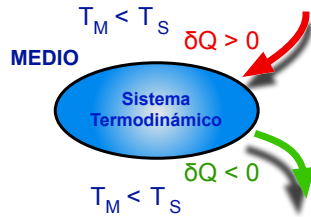
El incremento de entropía a lo largo del proceso irreversible es inferior al que tiene lugar entre los mismos estados si la transformación es reversible. Para un sistema aislado ($dQ = 0$) tendremos que $S_b \geq S_a$, es decir⁵⁹,

Para cualquier transformación en un sistema aislado la entropía del estado final nunca puede ser menor que la del estado final. Si el proceso es reversible, el sistema no experimenta cambio de entropía. En un sistema aislado en equilibrio la entropía es máxima.

⁵⁹Más detalles en la Ref. [5], págs. 54-55.

Para ilustrar este principio, vamos ahora a considerar un sistema termodinámico que interacciona con un medio que le rodea como muestra la figura 21 y con el que intercambia una pequeña cantidad de calor δQ siendo $\delta W = 0$ mediante un proceso reversible sin especificar.

Si el entorno se encuentra a la temperatura T_M y la temperatura del sistema es $T_S < T_M$ y $-\delta Q_m = \delta Q_s = \delta Q > 0$ y mediante la desigualdad de la ecuación (23) tendremos,



$$(\delta S)_{sis} = \frac{\delta Q}{T_S} \quad \text{y también,} \quad (\delta S)_{med} = \frac{(-|\delta Q|)}{T_M}$$

Puesto que la entropía es una magnitud extensiva sumando las dos ecuaciones,

Figura 21: Esquema de un sistema que interactúa térmicamente con el medio .

$$(\delta S)_{tot} = (\delta S)_{sis} + (\delta S)_{med} \geq \delta Q \left(\frac{1}{T_S} - \frac{1}{T_M} \right) > 0$$

puesto que $T_M > T_S$.

También podemos considerar la situación inversa donde $T_S > T_M$ y $\delta Q_m = -\delta Q_s = \delta Q > 0$

$$(\delta S)_{sis} \geq \frac{(-|\delta Q|)}{T_S} \quad \text{y también,} \quad (\delta S)_{med} \geq \frac{\delta Q}{T_M}$$

y ahora tendremos $T_M < T_S$ pero equivalentemente,

$$(\delta S) = (\delta S)_{sis} + (\delta S)_{med} \geq \delta Q \left(\frac{1}{T_M} - \frac{1}{T_S} \right) > 0$$

puesto que la temperatura del sistema es mayor. Es decir la suma de las variaciones de entropía del sistema y del medio que le rodea,

$$\boxed{\delta S = (\delta S)_{sis} + (\delta S)_{med} > 0}$$

son siempre positivas.

5. Complementos

5.1. Energía interna del gas ideal

Como hemos visto sección 1.1, cuando la temperatura T de un gas no es muy baja y su densidad tampoco es elevada podemos despreciar la energía potencial de interacción entre las moléculas, que es pequeña frente a su energía cinética de traslación. En estas circunstancias la distancia entre moléculas es muy grande frente al tamaño de las mismas y podemos considerarlas como N puntos materiales de masa m que ocupan un espacio $N V_m \ll V_{gas}$ muy pequeño comparado con el volumen V_{gas} que ocupa el gas. A dicha aproximación, donde las moléculas interaccionan entre sí mediante colisiones moleculares se la denomina *gas ideal clásico* o también *gas perfecto*⁶⁰.

Cuando el gas se encuentra en equilibrio las moléculas sus moléculas se mueven aleatoriamente en el espacio sin que exista una dirección privilegiada. Si $\mathbf{v} = v_x \mathbf{i} + v_y \mathbf{j} + v_z \mathbf{k}$ es la velocidad de de una molécula tendremos,

$$\mathbf{v} \cdot \mathbf{v} = v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$$

Bajo condiciones muy generales puede probarse que el número dn de moléculas por unidad de volumen ($n = N/V_{gas}$) con una velocidad entre \mathbf{v} y $\mathbf{v} + d\mathbf{v}$ a la temperatura T viene dado por $dn = f(\mathbf{v}) d\mathbf{v}$ donde

$$f(\mathbf{v}) = n_o \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m v^2}{2 k_B T} \right) \quad (27)$$

aquí $n_o = N/V_{gas}$ es la densidad promedio de partículas y k_B es la constante de Boltzmann. Esta ecuación refleja que –en el equilibrio– no existe una dirección preferente para su movimiento en el espacio, pues el número de moléculas dn depende sólo de $|\mathbf{v}|$, es decir, de su energía cinética $E_c = m v^2/2$,

$$dn = f(\mathbf{v}) d\mathbf{v} = n_o \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{E_c}{k_B T} \right) (4\pi v^2) dv$$

donde el factor $4\pi v^2$ procede de la integración⁶¹ en las tres direcciones del espacio. Hemos de recuperar el número total de moléculas por unidad de volumen n_o si integramos sobre todas las posibles velocidades de las partículas,

$$\frac{N}{V_{gas}} = \int_o^\infty dn = \int_o^\infty f(\mathbf{v}) d\mathbf{v} = n_o \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \int_o^\infty \exp\left(-\frac{m v^2}{2 k_B T} \right) (4\pi v^2) dv$$

Podemos también calcular la *energía cinética promedio* de las moléculas de gas evaluando⁶² la siguiente integral,

$$\langle E_c \rangle = \left\langle \frac{m v^2}{2} \right\rangle = \int_o^\infty \left(\frac{m v^2}{2} \right) f(\mathbf{v}) d\mathbf{v} = \int_o^\infty \left(\frac{m v^2}{2} \right) f(v) (4\pi v^2) dv = \frac{3}{2} n_o k_B T$$

El resultado es la *energía cinética* por unidad de volumen,

⁶⁰Excluimos temperaturas extremadamente bajas para despreciar efectos cuánticos y también presiones del gas elevadas donde las moléculas $N V_m \simeq V_{gas}$ se encuentren muy próximas.

⁶¹No entramos en detalles, pero es un cálculo análogo al que hicimos en Física I para calcular el momento de inercia de una esfera respecto de su centro.

⁶²Aunque no es difícil no calcularemos explícitamente la integral para no complicar la discusión.

$$\langle E_c \rangle = \frac{1}{V_{gas}} \left(\frac{3}{2} N k_B T \right)$$

que es proporcional a la temperatura T del gas. Puesto que hemos considerado que las partículas tienen una energía energía potencial de interacción despreciable podemos identificar,

$$U = \frac{3}{2} N k_B T$$

con la *energía interna del gas ideal monoatómico*. El factor $3/2$ aparece porque hemos considerado una *molécula monoatómica* (como por ejemplo, los gases nobles como el Argon, kriptón, Xenon, etc) y puede generalizarse para moléculas más complejas como el oxígeno o nitrógeno molecular.

5.2. La densidad y la presión

A lo largo de las presentes notas se hace uso de los conceptos como la *presión*, la *densidad* o la aproximación de un medio macroscópico como un *medio continuo*. Aunque en cursos posteriores se desarrollarán estos conceptos con precisión los introducimos brevemente.

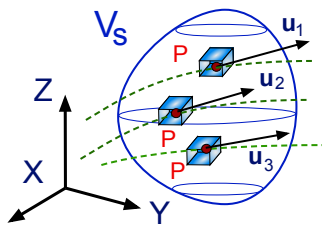


Figura 22: Movimiento de unos elementos de volumen ΔV de un medio fluido.

En el presente curso de Termodinámica consideraremos solamente *fluidos ideales* que engloban tanto a los *líquidos ideales* como a los *gases*. Desde el punto de vista mecánico ambos pueden definirse como un medio material *continuo*, *deformable* y que puede *fluir*.

De nuevo partimos de una idealización; podemos describir estos materiales como un medio continuo de un modo análogo al empleado antes en la Mecánica Clásica para el cálculo de centros de masa y momentos de inercia de sólidos rígidos macroscópicos. Un medio deformable (líquido sólido o gas) puede considerarse como *continuo* cuando el número de partículas N contenidas dentro del volumen ΔV es tan grande que cualquier fluctuación en su número ΔN puede considerarse despreciable.

Por ejemplo, la densidad de átomos por unidad de volumen a presión y temperatura ambiente⁶³ es $n_o = 2.6868 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, por lo tanto dentro un cubo de aire de una milésima de milímetro de lado ($1 \mu\text{m} = 10^{-6} \text{ m} = 10^{-4} \text{ cm}$) contiene aproximadamente 3×10^7 moléculas. Por consiguiente, un pequeño cambio en su número no es relevante.

Como se muestra en la figura 22, podemos descomponer mentalmente el medio en un número muy grande de pequeños elementos de volumen ΔV cada centrado uno alrededor de un punto P que es su centro de masas. Cuando el medio *fluye* cada uno de los elementos ΔV se desplazan con velocidad \mathbf{u} tangente a una cierta línea (en color verde en la figura 22).

La masa $dm = \rho(\mathbf{r}, t) dV$ contenido dentro del elemento de volumen dV por su *densidad* $\rho(\mathbf{r}, t)$ que en principio puede no ser uniforme (cambia en cada punto del espacio \mathbf{r}) o incluso variar en el tiempo. Para todo el cuerpo tendremos,

$$M(t) = \int_{V_s} \rho(\mathbf{r}, t) dV$$

donde la integral está extendida sobre todo el volumen V_s considerado. Esta última expresión es general y se aplica a cualquier medio que fluye, no es necesario que se encuentre en *equilibrio* termodinámico. La densidad $\rho(\mathbf{r}, t)$ no tiene porqué ser uniforme ni constante en el tiempo de modo que $M(t)$ caracteriza la cantidad de masa encerrada por el recinto V_s de la figura 22 en cada instante.

⁶³A este número se le llama *constante de Loschmidt*, ver https://en.wikipedia.org/wiki/Loschmidt_constant

El esquema 23 ilustra dos tipos generales de fuerzas macroscópicas que actúan en un medio continuo. En primer lugar sobre cada elemento de fluido ΔV de la figura. 22 actúan fuerzas de largo alcance, (por ejemplo, la gravedad terrestre) que penetran en el interior del mismo y son proporcionales a la cantidad de materia.

Para la masa $dm = \rho(\mathbf{r}, t) dV$ contenida cada pequeño elemento de volumen de las figuras 22 y 23 la fuerza con que le atrae el campo gravitatorio terrestre (aceleración $\mathbf{g}_o = g_o \mathbf{k}$) será,

$$d\mathbf{F}_g = \mathbf{g}_o dm = \mathbf{g}_o \rho(\mathbf{r}, t) dV = -(\mathbf{g}_o \rho(\mathbf{r}, t) dV) \mathbf{k}$$

de modo que $d\mathbf{F}_g/dV = \mathbf{g}_o \rho(\mathbf{r}, t)$ es la *fuerza por unidad de volumen* y la aceleración de la gravedad $d\mathbf{F}_g/dm = \mathbf{g}_o$ la *fuerza por unidad de masa*. Para una fuerza \mathbf{f}_v genérica tendremos,

$$d\mathbf{F}_V = \mathbf{f}_v dm = \mathbf{f}_v \rho(\mathbf{r}, t) dV$$

A este tipo de fuerzas $\mathbf{f}_v \rho(\mathbf{r}, t)$ de largo alcance proporcionales al volumen dV de materia se las denomina *fuerzas volumétricas*. La fuerza total que actúa sobre un fluido encerrado en un volumen V_s será,

$$\mathbf{F}_V = \int_{V_s} \mathbf{f}_v dm = \int_{V_s} \mathbf{f}_v \rho(\mathbf{r}, t) dV \quad (28)$$

y estará aplicada en el centro de masas del volumen V_s de la figura 23.

El segundo tipo de fuerzas del esquema 23 tiene origen molecular por lo que son de corto alcance y disminuyen muy rápidamente con la distancia entre las partículas que interactúan. Desde el punto de vista macroscópico son *fuerzas de contacto*, pues actúan a través de la superficie de separación entre los cuerpos (por ejemplo, la presión o el rozamiento). La magnitud \mathbf{f}_s de estas *fuerzas superficiales* será proporcional al área dS de la superficie de contacto,

$$d\mathbf{F}_s = \mathbf{f}_s(\mathbf{n}, \mathbf{r}, t) dS$$

donde \mathbf{n} es el vector normal a la superficie dS como muestra en la figura 23. Como vemos, el vector $d\mathbf{F}_s/dS = \mathbf{f}_s(\mathbf{n}, \mathbf{r}, t)$ tiene unidades de fuerza por unidad de superficie, que el caso general puede variar en cada punto \mathbf{r} del fluido, con el tiempo y depende de la orientación \mathbf{n} de la superficie de contacto. Evidentemente por simetría, $\mathbf{f}_s(-\mathbf{n}, \mathbf{r}, t) = -\mathbf{f}_s(\mathbf{n}, \mathbf{r}, t)$ y la fuerza total \mathbf{F}_s sobre una superficie S_v cualquiera será,

$$\mathbf{F}_s = \int_{S_v} \mathbf{f}_s dS \quad (29)$$

En el ejemplo de la la figura 23 se muestra la fuerza $d\mathbf{F}_s = p(\mathbf{r}) \mathbf{n} dS = p(\mathbf{r}) d\mathbf{S}$ que *ejerce el fluido sobre las paredes* que encierran el volumen V_s . Es proporcional a la superficie dS , paralela al vector normal \mathbf{n} y a la presión $p(\mathbf{r})$ en dicho punto. La fuerza total *ejercida por las paredes del recinto S_v sobre el fluido* será entonces,

$$\mathbf{F}_s = - \int_{S_v} d\mathbf{F}_s = - \int_{S_v} p(\mathbf{r}) d\mathbf{S} \quad (30)$$

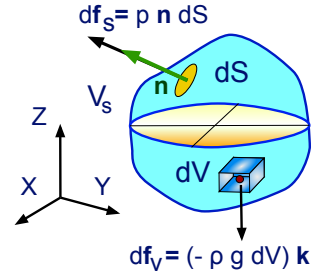


Figura 23: Esquema de las fuerzas en un fluido.

5.3. Equilibrio y presión hidrostática

Como hemos visto en la sección 1.2.1 los medios fluidos (líquidos y gases) se encuentran en *equilibrio mecánico* en la mayor parte de las situaciones que estudiaremos en la Termodinámica Clásica. El sistema se encuentra en *reposo* y presión $p(\mathbf{r}) \simeq p(z)$ en las ecuaciones (29) y (30) no cambia con las coordenadas X e Y , sino con la altura Z a lo largo de la que actúa la gravedad $\mathbf{g}_o = -g_o \mathbf{k}$. En el equilibrio del fluido esta presión hidrostática $p(z)$ será independiente de la orientación de la superficie S de la figura 23 definida por el vector \mathbf{n} unitario.

Dentro un recipiente que contiene un fluido en reposo podemos dibujar mentalmente un pequeño volumen ΔV como el del esquema 24 con lados de igual longitud δl a lo largo de los ejes. Son entonces iguales las áreas $\delta A = \delta l^2/2$ de las caras que se apoyan en los planos (X, Y) , (X, Z) e (Y, Z) .

La presión del líquido ejerce una fuerza en la dirección perpendicular $\delta \mathbf{F}_y = (p_{xz} \delta A) \mathbf{j}$ a la cara ABO que se apoya en el plano (X, Z) y también $\delta \mathbf{F}_x = (p_{yz} \delta A) \mathbf{i}$ y $\delta \mathbf{F}_z = (p_{xy} \delta A) \mathbf{k}$ sobre las caras OBC y OAC respectivamente. El área del triángulo ABC será,

$$\delta A_n = \frac{1}{2} |\vec{AB} \wedge \vec{AC}| = \sqrt{3} \frac{\delta l^2}{2}$$

y la fuerza que ejerce la presión estará dirigida a lo largo de la dirección del vector unitario $\mathbf{n} = (\mathbf{i} + \mathbf{j} + \mathbf{k})/\sqrt{3}$ resultando,

$$\delta \mathbf{F}_n = -(p_n \delta A_n) \mathbf{n} = -p_n \sqrt{3} \frac{\delta l^2}{2} \mathbf{n}$$

donde p_n es la presión sobre la cara ABC . Puesto que el líquido esta en reposo, en el centro de masas del volumen δV tiene que tenerse,

$$\delta \mathbf{F}_n + \delta \mathbf{F}_x + \delta \mathbf{F}_y + \delta \mathbf{F}_z = 0$$

de modo que,

$$-p_n \sqrt{3} \frac{\delta l^2}{2} \mathbf{n} = -\frac{\delta l^2}{2} (p_{yz} \mathbf{i} + p_{xz} \mathbf{j} + p_{xy} \mathbf{k})$$

para que esta ecuación vectorial se cumpla debe suceder que,

$$p_n = p_{yz} = p_{xz} = p_{xy}$$

Es decir, que cuando el fluido se encuentra *en reposo* el valor de la *presión hidrostática* es independiente de la orientación de la superficie δA sobre la que actúa.

Figura 25: Fuerzas sobre el cubo de sección A y altura δz .

En el pequeño tetraedro de la figura 24 el valor de la presión resulta aproximadamente constante a lo largo de cada una de sus caras. Ahora consideraremos en el esquema 25 un cubo lo bastante grande como para que $p(z)$ cambie a lo largo de su altura δz por la acción de la gravedad.

De nuevo, dibujamos mentalmente el cubo de sección A constante y altura Δz la figura 25 inmerso dentro de un líquido en reposo sobre el que la gravedad $-g_o \mathbf{k}$ es única fuerza por unidad de masa que actúa. A lo largo de las direcciones X e Y las fuerzas $\delta \mathbf{F}_x = \delta \mathbf{F}_y = 0$ son nulas para que el volumen $\Delta V = A \delta z$

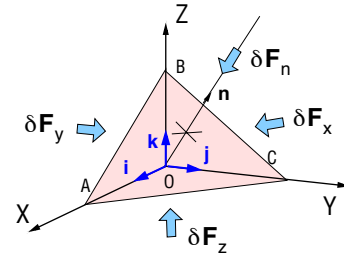
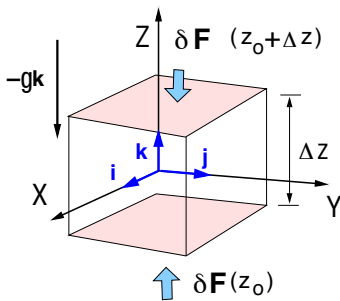


Figura 24: Fuerzas sobre el volumen con lados con longitud igual δl .

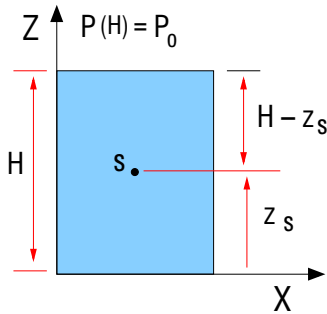


permanezca en reposo.

Sobre la cara inferior del cubo situada en la coordenada $z = z_o$ actúa una la fuerza $\delta\mathbf{F}(z_o) = p(z_o) A \mathbf{k}$ y sobre la cara superior en $z = z_o + \Delta z$ la fuerza será $\delta\mathbf{F}(z_o + \delta z) = -(p(z_o) + \Delta p) A \mathbf{k}$.

La masa $\Delta M = \rho \Delta V$ de líquido de densidad ρ contenido dentro del volumen tiene un peso $\delta\mathbf{F}_m = -\Delta M g_o \mathbf{k}$. Puesto que el líquido esta en reposo, en el centro de masas del volumen ΔV ha de existir un equilibrio de fuerzas,

$$\delta\mathbf{F}(z_o + \delta z) + \delta\mathbf{F}(z_o) + \delta\mathbf{F}_m = 0,$$



$$-\Delta p A \mathbf{k} - \rho g_o A \Delta z \mathbf{k} = 0$$

de donde obtenemos una ecuación diferencial,

$$\frac{\Delta p}{\Delta z} = -\rho g_o \quad \text{luego,} \quad \boxed{\frac{dp}{dz} = -\rho g_o} \quad (31)$$

Es decir, en el equilibrio el incremento de presión Δp entre z_o y $z_o + \Delta z$ es debido al peso de la masa ΔM de la columna de líquido. La presión $p(z)$ decrece a medida que la altura Z aumenta ya que su derivada $dp/dz < 0$ es negativa al ser ρ y g_o siempre positivos.

Figura 26: Punto s situado a la profundidad $(H - z_s)$ del líquido.

Para obtener la dependencia de la presión $p(z)$ de un gas en reposo con la altura Z tendremos que resolver la ecuación diferencial (31), donde hemos de especificar la densidad $\rho(\mathbf{r}, t)$. Esta función $\rho(\mathbf{r}, t)$ se obtiene a partir de la correspondiente *ecuación de estado* (ver sección 1.2.2) por ejemplo considerando que el fluido puede aproximarse por un gas ideal.

Esta situación es diferente, para un líquido pues es *incompresible*; su densidad no cambia apenas con la presión ($\partial\rho/\partial p \simeq 0$) y por tanto es uniforme $\rho(\mathbf{r}, t) \simeq \rho_o$. La ecuación (31) se puede integrar con sencillez siguiendo el esquema de la figura 26 para un punto s sumergido en un líquido a la profundidad $(H - z_s)$,

$$\boxed{p(z) = p_o + \rho_o g (H - z)} \quad (32)$$

en donde $p(H) = p_o$ es la presión del gas que existe sobre la superficie libre del líquido en $z \geq H$, que sobre la superficie terrestre será la presión atmosférica.

6. Notación

Para simplificar el trabajo del alumno se ha mantenido una notación común en todos los grupos donde se imparte esta materia. En la tabla 1 se muestra la lista de símbolos empleados junto con la página en que han sido definidos en estas notas.

Además de las que se indican, las magnitudes *específicas* (por unidad de masa o materia) se expresarán en minúsculas, como la energía interna específica (u) o el calor específico molar a presión constante c_p . Así se indica en la tabla 1 donde se indican la notación de algunas variables particulares de estas notas.

Referencias

- [1] M. Alonso y E. Finn. Física. Vol. I. Addison Wesley Iberoamericana (1986).

Notación del curso		
Magnitud	Símbolo	Página
Calor	Q	19
Calor específico	c	19
Calor específico molar	c_m	19
Capacidad calorífica	C	22
Capacidad calorífica a presión constante	C_p	22
Capacidad calorífica a volumen constante	C_v	22
Coefficiente de dilatación	α	25
Coefficiente de compresibilidad	κ_T	25
Constante de los gases	R	8
Eficiencia	ϵ	28
Energía interna	U	12
Energía interna específica y molar	u, u_m	13
Entalpía	H	21
Entalpía Molar y específica	h_m, h	21
Entropía	S	23, 36
Entropía Molar y específica	s_m, s	23
Índice adiabático	γ	14
Masa	m, M	40
Número de Avogadro	N_A	8
Número de moles	n	8
Número de partículas	N	6
Presión	p	3, 6
Rendimiento	η	27
Temperatura absoluta	T	32, 6, 3
Temperatura empírica	θ	32
Trabajo	W	14
Volumen	V	3, 6
Volumen específico	v	7

Cuadro 1: Notación de las magnitudes que aparecen en estas notas y que son comunes en todos los grupos de la materia.

- [2] R.P. Feynman, R. Leighton y M. Sands. The Feynman Lectures of Physics. The definite edition. Vol. I, Pearson Addison-Wesley (2006). Capítulos 39, 42, 44 y 45.
- [3] C. Fernández-Pineda y S. Maillo. Introducción a la Termodinámica. Ed. Síntesis (2009).
- [4] J.M. De Juana. Física General (2ª Ed.) Vol. I. Ed. Pearson Prentice-Hall (2010). Capítulos 18, 20 y 21.
- [5] E. Fermi. Thermodynamics. Reimpresión de la versión original de 1936. Dover, N.Y (2012)

Notación de estas notas		
Magnitud	Símbolo	Página
Aceleración de la gravedad	$\mathbf{g} = -g_o \mathbf{k}$	40
Area	A, S	6
Constante de Boltzmann	k_B	8
Densidad	$\rho(\mathbf{r}, t), \rho_o$	1
Energía cinética	E_c	8
Fuerza, fuerza exterior	F, \bar{F}_{ex}	6
Masa de una molécula o partícula	m_o	6
Potencial químico	$\mu(p, T)$	20
Posición de un punto material	$\mathbf{r}(t)$	11
Velocidad	v, u	8

Cuadro 2: Notación adicional a de la Tabla 1 que es empleada en las presentes notas. Algunas (como la velocidad y energía interna específica) hay que diferenciarlas por el contexto.