

Apuntes de Fundamentos de Termodinámica (versión 4.3)

Prof. Carlos Rey Losada

4 de septiembre de 2024

Índice general

1. Introducción	9
1.1. Motivación de la Termodinámica	9
1.2. Sistema, estado y magnitudes termodinámicas	13
1.3. Coordenadas extensivas e intensivas	14
1.4. Paredes	17
1.5. Procesos	18
1.6. Intercambios energéticos	23
2. Principio Cero	27
2.1. Temperatura y calor como nociones empíricas	27
2.2. Equilibrio térmico	28
2.3. Principio Cero de la Termodinámica	30
2.4. Temperatura empírica	33
2.5. Magnitudes y escalas termométricas	34
2.6. Termómetro de gas a volumen constante	38
2.7. Termometría	42
3. Primer Principio	55
3.1. La Ley General de la Conservación de la Energía: Formulación Clásica del Primer Principio	55
3.2. Trabajo en procesos adiabáticos	64
3.3. Primer Principio de la Termodinámica: energía interna	66
3.4. Calor	67
3.5. Propiedad aditiva de la energía interna	69
4. Segundo Principio	73
4.1. Procesos naturales e irreversibilidad	73
4.2. Postulados de Clausius y Planck-Kelvin	79
4.3. Teorema de Carnot	83
4.4. Temperatura absoluta	89
4.5. Teorema de Clausius: Entropía	93

4.6.	Desigualdad de Clausius	97
4.7.	Degradación de la energía	101
4.8.	Principio de aumento de entropía	104
5.	Sistemas abiertos	107
5.1.	Generalización de la Segunda Ley a sistemas abiertos	107
5.2.	Ecuación fundamental	113
5.3.	Ecuación de Gibbs	114
5.4.	Ecuación de Euler	114
5.5.	Ecuación de Gibbs-Duhem	115
5.6.	Ecuaciones de estado	116
5.7.	Ecuaciones térmica y calórica	117
5.8.	Representación entropía	117
5.9.	Resumen del método para un sistema fluido	119
6.	Relaciones diferenciales	121
6.1.	Trabajo mecánico	121
6.2.	Calores específicos	126
6.3.	Coefficientes termodinámicos	128
6.4.	Ecuaciones dU y TdS	133
6.5.	Ley de Mayer	137
6.6.	Teorema de Reech	139
7.	Potenciales termodinámicos	141
7.1.	Transformadas de Legendre	141
7.2.	Potenciales Termodinámicos	147
7.3.	Relaciones de Maxwell	150
7.4.	Ecuaciones de Gibbs-Helmholtz	151
7.5.	Potenciales Termodinámicos	153
7.6.	Significado físico	158
7.7.	Relaciones de Maxwell	161
7.8.	Ecuaciones de Gibbs-Helmholtz	163
7.9.	Funciones de Massieu-Planck	165
8.	Equilibrio y estabilidad	169
8.1.	Caracterizaciones alternativas	169
8.2.	Principio de energía mínima.	172
8.3.	Sistemas abiertos	178

9. Condiciones de equilibrio y estabilidad	187
9.1. Equilibrio mecánico, térmico y químico.	187
9.2. Estabilidad intrínseca	193
9.3. Estabilidad mutua	202
9.4. Estabilidad intrínseca general.	205
10.El Tercer Principio	211
10.1. Bajas temperaturas	211
10.2. Inaccesibilidad del cero absoluto	217
10.3. Enunciados de Nernst y Planck	220
10.4. Consecuencias del Tercer Principio	221
11.Formulación de Caratheodory	223
11.1. Introducción	223
11.2. Formas diferenciales de Pfaff	224
11.3. Condiciones para diferencial exacta	225
11.4. Condiciones para factor integrante	226
11.5. El postulado de Caratheodory	231
11.6. La forma diferencial de calor	233
11.7. El factor integrante y la temperatura	233
11.8. Temperatura termodinámica y entropía	237
12.Transiciones de fase	241
12.1. Transiciones de fase: clasificación	241
12.2. Regla de las fases	244
12.3. Transiciones de fase	248
12.4. Ecuación de Clausius-Clapeyron	251
12.5. Sistemas monocomponentes	256
12.6. Sistemas binarios	264
12.7. Teoría de Landau	271

Prólogo

“Desocupado lector: sin juramento me podrás creer que quisiera que este libro, como hijo del entendimiento, fuera el más hermoso, el más gallardo y más discreto que pudiera imaginarse. Pero no he podido yo contravenir al orden de naturaleza, que en ella cada cosa engendra su semejante. Y, así, ¿qué podía engendrar el estéril y mal cultivado ingenio mío, sino la historia de un hijo seco, avellanado, antojadizo y lleno de pensamientos varios y nunca imaginados de otro alguno, bien como quien se engendró en una cárcel, donde toda incomodidad tiene su asiento y donde todo triste ruido hace su habitación?...”

Prólogo de “El ingenioso Hidalgo Don Quijote de la Mancha”, D. Miguel de Cervantes Saavedra.

Tema 1

Introducción a la Termodinámica

1.1. Motivación de la Termodinámica

La Termodinámica juega un papel fundamental dentro de la historia de la física, la química, y la historia de la ciencia en general. La Termodinámica se aplica en todas las áreas de la ciencia y la tecnología, su historia parte de los desarrollos de la mecánica clásica, mecánica cuántica, magnetismo, y la química, y extiende su campo hasta la meteorología, teoría de información, y biología (fisiología), y a aplicaciones tecnológicas como la máquina de vapor, motor de combustión interna, bajas temperaturas y generación de electricidad. Al mismo tiempo motivó nuevas direcciones en probabilidad y estadística; vea, por ejemplo, la línea de tiempo de la termodinámica.

Hagamos un poco de historia:

- Se considera que la termodinámica, como disciplina científica, comienza con Otto von Guericke quien, en 1650, construyó y diseñó la primera bomba de vacío y demostró las propiedades del vacío usando sus hemisferios de Magdeburgo. Poco después el físico y químico Robert Boyle estudió y mejoró los diseños de Guericke y, en 1656, en coordinación con el científico Robert Hooke, construyó una bomba de aire. Con esta bomba, Boyle y Hooke observaron una correlación entre la presión, temperatura y volumen. Con el tiempo, se formuló la ley de Boyle, indicando que para un gas a temperatura constante, la presión y el volumen son inversamente proporcionales y otras leyes de los gases.
- En 1679, un asociado de Boyle, Denis Papin, basándose en estos conceptos, construyó un “digestor de vapor”, en esencia una olla a presión:

recipiente cerrado con una tapa de cierre hermético en el que el vapor confinado alcanzaba una alta presión, aumentando el punto de ebullición y acortando el tiempo de cocción de los alimentos.

- En 1697, el ingeniero Thomas Savery, a partir de los diseños de Papin, construyó el primer motor térmico, seguido por Thomas Newcomen en 1712. Aunque estos primeros motores eran toscos y poco eficientes, atrajeron la atención de los científicos más destacados de la época.
- En 1733, Bernoulli usó métodos estadísticos, junto con la mecánica clásica, para extraer resultados de la hidrodinámica, iniciando la mecánica estadística.
- En 1781 los conceptos de capacidad calorífica y calor latente fueron desarrollados por el profesor Joseph Black de la Universidad de Glasgow, donde James Watt trabajó como fabricante de instrumentos. Watt consultó con Black en las pruebas de la máquina de vapor, pero fue Watt quien concibió la idea del condensador externo, aumentando grandemente la eficiencia de la máquina de vapor.
- En 1783, Antoine Lavoisier propone la teoría del calórico.
- En 1798 Benjamin Thompson, conde de Rumford, demostró la conversión del trabajo mecánico en calor.
- Nicolas Léonard Sadi Carnot, considerado como el “padre de la termodinámica”, publicó en 1824 “Reflexiones sobre la energía motriz del fuego”, un discurso sobre la eficiencia térmica, la energía y los motores. El documento describe las relaciones básicas energéticas entre la máquina de Carnot, el ciclo de Carnot y energía motriz, marcando el inicio de la termodinámica como ciencia moderna.
- El primer libro de texto sobre termodinámica fue escrito en 1859 por William Rankine, quien originalmente se formó como físico y profesor de ingeniería civil y mecánica en la Universidad de Glasgow. La primera y segunda leyes de la termodinámica surgieron simultáneamente en la década de 1850, principalmente por las obras de Germain Henri Hess, William Rankine, Rudolf Clausius, James Prescott Joule y William Thomson (Lord Kelvin).
- Los fundamentos de la termodinámica estadística se establecieron por los físicos como James Clerk Maxwell, Ludwig Boltzmann, Max Planck, Rudolf Clausius, Johannes van der Waals y Josiah Willard Gibbs.

- Desde 1873 hasta el 76, el físico matemático estadounidense Josiah Willard Gibbs publicó una serie de tres artículos, siendo la más famosa “Sobre el equilibrio de las sustancias heterogéneas”. Gibbs demostró cómo los procesos termodinámicos, incluyendo reacciones químicas, se podrían analizar gráficamente. Analizando las variables de estado de un sistema encontró como calcular su evolución espontánea. La termodinámica química y la fisicoquímica fueron desarrolladas por Walther Nernst, Pierre Duhem, Gilbert N. Lewis, Jacobus Henricus van 't Hoff, y Théophile de Donder, entre otros, aplicando los métodos matemáticos de Gibbs.
- También fueron de importancia para la termodinámica los desarrollos en termometría y construcción de manómetros.

La termodinámica nació con la revolución industrial al intentar la búsqueda de una explicación científica a la máquina de vapor, de esta forma se rompió con los esquemas mecanicistas dominantes en la mentalidad científica de la época. La aplicación de la mecánica a muchos problemas y el notable éxito alcanzado en su solución supuso que la mecánica dominase toda la filosofía del momento, pretendiéndose que todos los problemas y fenómenos físicos podrían explicarse mediante las leyes de la mecánica.

Es fácil, de todas formas, comprobar la falsedad de estas ideas. Notemos que un sistema mecánico queda completamente caracterizado por consideraciones de tipo geométrico, definiendo posiciones y ángulos; en particular, un sistema está en equilibrio si las distancias mutuas entre las partículas no varían con el tiempo. Si, por alguna causa, se modifica la energía del sistema, necesariamente se ha de producir una modificación de las variables de deformación: hablaremos de las variables mecánicas como variables de deformación. Hagamos ahora el siguiente experimento: sea un recipiente rígido y perfectamente aislado del exterior lleno de un fluido y conteniendo en su interior un agitador, agitemos... la energía ha aumentado, pero ninguna coordenada de deformación se ha alterado. Esto está en contra de los principios de la mecánica.

La solución al problema parece fácil: existen nuevas propiedades de los sistemas que no son mecánicas, las cuales permiten el intercambio de energía por métodos no mecánicos. Con el objeto de estudiar esta nueva situación debe de aparecer la Termodinámica, ciencia que estudia los fenómenos en los que intervienen el calor y la temperatura. Conviene notar que ya la mecánica se encontraba con serias dificultades cuando aparecían términos disipativos. La termodinámica se ocupa precisamente de estos fenómenos disipativos.

Las anteriores observaciones nos permiten definir un sistema termodinámico como aquel cuya descripción hace necesaria la existencia de al menos

una coordenada no de deformación.

Como parte de la física teórica, la termodinámica pertenece al grupo de teorías fenomenológicas, junto con la hidrodinámica y la electrodinámica. Todas esas teorías tienen las siguientes propiedades en común:

- Se ignora la estructura atómica de la materia.
- De acuerdo con lo anterior, sólo se tienen en cuenta cantidades medibles para los sistemas macroscópicos.
- Las leyes de la teoría se derivan de la experiencia con fenómenos macroscópicos. Esas leyes se expresan en la forma matemática adecuada.
- Las propiedades que caracterizan a cada sustancia aparecen como parámetros característicos (viscosidad, constante dieléctrica, coeficiente de dilatación,...).

El objeto de la termodinámica puede ser definido, por el momento, como el estudio de aquellos fenómenos físicos que involucran calor y temperatura. En realidad la termodinámica sólo se encarga de unos pocos de esos fenómenos, ella misma se restringe a los estados de equilibrio y a aquellos cambios de estado que pueden ser representados por una serie continua de estados de equilibrio (cambios de estado cuasi-estáticos). Tales cambios de estado sólo pueden ser imaginados y serían infinitamente lentos; no pueden tener representación frente al tiempo. Cambios no-estáticos pueden tenerse en consideración y ser estudiados, pero no forman parte de la teoría. El nombre “termostática” ha sido propuesto como más representativo para esta teoría, pero nunca ha sido aceptado con carácter general.

La termodinámica de procesos irreversibles se encarga del estudio macroscópico de los procesos no-estáticos. Aunque se relaciona con la termodinámica clásica en cuanto a algunas asunciones (como el equilibrio local) tiene una estructura completamente diferente. La mecánica estadística es otra teoría del equilibrio, pero con un punto de partida microscópico que desemboca enseguida en las mismas conclusiones que la termodinámica. La teoría cinética de los gases y las teorías del transporte se encargan del estudio microscópico del no equilibrio; cada una de estas teorías tiene sus propios métodos y postulados estadísticos. Todas las materias y teorías nombradas forman un conjunto global que podemos denominar como termología, una ciencia que estudia, desde todos los ámbitos, la temperatura y el calor.

Debemos dejar claro que la estructura de la termodinámica difiere sustancialmente de la de otras teorías fenomenológicas. En primer lugar, el tiempo nunca aparece en termodinámica, no es una variable de la teoría. En segundo

lugar, las coordenadas espaciales en general no aparecen en el desarrollo; esto se debe a que las magnitudes que se miden en el equilibrio no son funciones de las coordenadas espaciales. Aunque los sistemas que estudiaremos no son necesariamente homogéneos (por ejemplo un equilibrio líquido-vapor), la distribución espacial de las regiones homogéneas no es significativa en termodinámica. Esta situación puede ser diferente en el caso de campos externos (gravitatorio, eléctrico y magnético), pero tales casos se tratan sin dificultad y no afectan a la estructura básica de la termodinámica.

De un modo negativo, la estructura de la termodinámica puede ser definida diciendo que, a diferencia de la hidrodinámica y la electrodinámica, no es una teoría de campos y su representación geométrica se limita a un diagrama de fases abstracto. Esto determina qué aspectos de la asignatura son fáciles y cuales difíciles.

De lo dicho en el párrafo anterior se sigue que no van a aparecer complejas derivadas cruzadas espacio-temporales. Las matemáticas de la termodinámica son extremadamente simples. En esencia se trata de trabajar con ecuaciones diferenciales ordinarias en derivadas parciales. El aspecto conceptual de la termodinámica, por otro lado, es extremadamente abstracto y aquí sí aparecen las verdaderas dificultades. Todas estas consideraciones justifican el desarrollo de esta asignatura: trabajaremos este cuatrimestre desarrollando el ámbito teórico de aplicación general de la termodinámica; sus leyes y formalismo matemático general. Pondremos ejemplos de aplicación pero ha de quedar claro que las relaciones termodinámicas son independientes de las sustancias a que se apliquen. La aplicación a cada caso trae consigo parámetros específicos que han de ser medidos experimentalmente.

1.2. Sistema, estado y magnitudes termodinámicas

Se entiende por **sistema** toda porción del universo limitada por paredes reales o imaginarias, fijas o móviles, que puede contener materia, energía, o ambas cosas y que puede considerarse aparte del resto del universo para su estudio.

Medio: cuando se toma como sistema una parte del universo, el resto es el medio o alrededores del sistema. En la mayoría de los casos el medio se toma como una caja negra que se limita a imponer una serie de condiciones sobre el sistema.

Magnitud: todo sistema se caracteriza por una serie de propiedades u observables: un observable es todo aquello que puede decirse de un sistema,

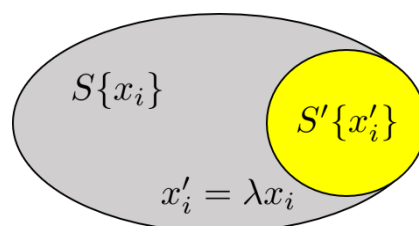


Figura 1.1: Sistema S con una parte λ -ésima S'

cuando un observable es medible entonces se denomina magnitud. Las magnitudes son las únicas propiedades de los sistemas que tienen interés científico. Si una magnitud evoluciona con el tiempo se denomina variable. Por ejemplo, un sistema de partículas queda caracterizado por una serie de propiedades: carga, masa, posiciones, velocidades, aceleraciones y fuerzas; todas ellas son magnitudes. Una cuestión importante es que la especificación de todas las magnitudes del sistema es innecesario ya que existen relaciones de dependencia entre ellas. Al conjunto mínimo de variables necesarias para la descripción de un sistema lo denominaremos variables independientes. En realidad es el número mínimo de variables lo que interesa, pues elegir unas u otras como independientes es una cuestión formal o de interés práctico, esto es, la elección de un conjunto mínimo de variables no es único pero el número de ellas es constante y asunto de decisión empírica.

Estado: cada uno de los aspectos físicamente diferenciales de un sistema recibe el nombre de estado. Así, dos estados de un sistema difieren en, al menos, el valor de una de sus magnitudes.

1.3. Coordenadas extensivas e intensivas

Hasta ahora sólo hemos dividido las variables que definen un sistema en de deformación o mecánicas y las que no son de tipo mecánico. Existe una clasificación muy útil en Termodinámica según su grado de homogeneidad: las extensivas y las intensivas.

Sea S un sistema y S' una parte λ -ésima del mismo ($0 < \lambda < 1$) Sean x_i las coordenadas de S y x'_i las de S', entonces

- Una coordenada x_i tal que $x'_i = \lambda x_i$ se denomina extensiva.
- Una coordenada x_i tal que $x'_i = x_i$ se denomina intensiva.

Es decir, variables que son proporcionales al tamaño del sistema como la carga eléctrica, el número de moles, el volumen o la masa, son extensivas;

por el contrario, magnitudes como la presión o la densidad cuyo valor es el mismo en todo el sistema, son intensivas. Todas las variables termodinámicas son de uno de estos dos tipos así toda magnitud F podría expresarse como

$$F(X_1, \dots, X_k, x_{k+1}, \dots, x_n)$$

donde he elegido expresarla en función de k variables intensivas X_i , y el resto $(n - k)$ extensivas x_i . Ahora F puede obedecer a una de estas dos posibilidades:

Si F es extensiva cumplirá

$$F(X_1, \dots, X_k, \lambda x_{k+1}, \dots, \lambda x_n) = \lambda F(X_1, \dots, X_k, x_{k+1}, \dots, x_n)$$

Si F es intensiva se verifica

$$F(X_1, \dots, X_k, \lambda x_{k+1}, \dots, \lambda x_n) = F(X_1, \dots, X_k, x_{k+1}, \dots, x_n)$$

Estas propiedades hacen de F un caso especial de un concepto más amplio: una función F se dice homogénea de grado r en sus variables extensivas si se verifica:

$$F(X_1, \dots, X_k, \lambda x_{k+1}, \dots, \lambda x_n) = \lambda^r F(X_1, \dots, X_k, x_{k+1}, \dots, x_n); \quad \forall \lambda > 0$$

Las magnitudes extensivas pueden ser definidas como homogéneas de grado 1, y las intensivas como homogéneas de grado 0. Dada la importancia de estas definiciones, vamos a ver algunas propiedades de las funciones homogéneas:

- La suma de funciones homogéneas de grado r es también una función homogénea de grado r . Sean F y G funciones homogéneas de grado r en las (x_i) . Entonces sea $H = F + G$, vemos que

$$H(X_i, \lambda x_j) = F(X_i, \lambda x_j) + G(X_i, \lambda x_j)$$

$$H(X_i, \lambda x_j) = \lambda^r F(X_i, x_j) + \lambda^r G(X_i, x_j) = \lambda^r (F + G) = \lambda^r H(X_i, x_j)$$

- Si F y G son funciones homogéneas de grado r y s respectivamente, en las variables x_i , su producto es una función homogénea de grado $r + s$ y su cociente otra de grado $r - s$:

$$H(X_i, \lambda x_j) = F(X_i, \lambda x_j)G(X_i, \lambda x_j)$$

$$H(X_i, \lambda x_j) = \lambda^r F(X_i, x_j)\lambda^s G(X_i, x_j) = \lambda^{r+s} H(X_i, x_j)$$

igualmente para el cociente con $r - s$

- Si $F(X_1, \dots, X_k, x_{k+1}, \dots, x_n)$ es homogénea de grado r en las variables x_i entonces:
 - $\frac{\partial F}{\partial x_i}$ es homogénea de grado $r-1$ en las mismas variables. Sea

$$G = \left(\frac{\partial F}{\partial x_i} \right)_{X_j, x_j \neq i}$$

$$\begin{aligned} G(X_i, \lambda x_j) &= \left(\frac{\partial F(X_i, \lambda x_j)}{\partial \lambda x_i} \right)_{X_j, x_j \neq i} = \\ &= \left(\frac{\partial F(X_i, \lambda x_j)}{\partial x_i} \right)_{X_j, x_j \neq i} \left(\frac{\partial x_i}{\partial \lambda x_i} \right) \end{aligned}$$

$$G(X_i, \lambda x_j) = \lambda^r \left(\frac{\partial F(X_i, x_j)}{\partial x_i} \right) \frac{1}{\lambda} = \lambda^{r-1} G(X_i, x_j)$$

- $\frac{\partial F}{\partial X_i}$ es homogénea de grado r en las mismas variables. Sea

$$G = \left(\frac{\partial F}{\partial X_i} \right)_{X_j \neq i, x_j}$$

$$\begin{aligned} G(X_i, \lambda x_j) &= \left(\frac{\partial F(X_i, \lambda x_j)}{\partial X_i} \right)_{X_j \neq i, x_j} = \lambda^r \left(\frac{\partial F(X_i, x_j)}{\partial X_i} \right)_{X_j \neq i, x_j} \\ G(X_i, \lambda x_j) &= \lambda^r G(X_i, x_j) \end{aligned}$$

- **Teorema de Euler:** Si $F(X_1, \dots, X_k, x_{k+1}, \dots, x_n)$ es homogénea de grado r en las magnitudes x_i entonces

$$\sum_{i=k+1}^n \left(\frac{\partial F}{\partial x_i} \right)_{X_j, x_j \neq i} x_i = rF$$

vamos a ver la demostración: como F es homogénea de grado r

$$\begin{aligned} F(X_1, \dots, X_k, \lambda x_{k+1}, \dots, \lambda x_n) &= \lambda^r F(X_1, \dots, X_k, x_{k+1}, \dots, x_n) \\ \frac{\partial F(X_1, \dots, X_k, \lambda x_{k+1}, \dots, \lambda x_n)}{\partial \lambda} &= \frac{\partial (\lambda^r F(X_1, \dots, X_k, x_{k+1}, \dots, x_n))}{\partial \lambda} \end{aligned}$$

Vamos a calcular los dos miembros de la igualdad por separado:

$$\begin{aligned} \frac{\partial F(X_1, \dots, X_k, \lambda x_{k+1}, \dots, \lambda x_n)}{\partial \lambda} &= \\ &= \sum_{i=k+1}^n \frac{\partial F(X_1, \dots, X_k, \lambda x_{k+1}, \dots, \lambda x_n)}{\partial \lambda x_i} \frac{\partial \lambda x_i}{\partial \lambda} \end{aligned}$$

es decir

$$\frac{\partial F(X_1, \dots, X_k, \lambda x_{k+1}, \dots, \lambda x_n)}{\partial \lambda} = \sum_{i=k+1}^n \frac{\partial F(X_1, \dots, X_k, \lambda x_{k+1}, \dots, \lambda x_n)}{\partial \lambda x_i} x_i$$

En cuanto al segundo miembro

$$\frac{\partial (\lambda^r F(X_1, \dots, X_k, x_{k+1}, \dots, x_n))}{\partial \lambda} = r \lambda^{r-1} F(X_1, \dots, X_k, x_{k+1}, \dots, x_n)$$

El resultado final es la igualdad

$$\begin{aligned} \sum_{i=k+1}^n \frac{\partial F(X_1, \dots, X_k, \lambda x_{k+1}, \dots, \lambda x_n)}{\partial \lambda x_i} x_i &= \\ &= r \lambda^{r-1} F(X_1, \dots, X_k, x_{k+1}, \dots, x_n) \end{aligned}$$

que, expresada para el caso de $\lambda = 1$ queda

$$\begin{aligned} \sum_{i=k+1}^n \left(\frac{\partial F(X_1, \dots, X_k, x_{k+1}, \dots, x_n)}{\partial x_i} \right)_{X_j, x_j \neq i} x_i &= \\ &= r F(X_1, \dots, X_k, x_{k+1}, \dots, x_n) \end{aligned}$$

como queríamos demostrar.

1.4. Paredes

Uno de los papeles más importantes en termodinámica lo juegan los intercambios energéticos, tanto los intercambios del sistema con los alrededores, como del sistema con otros sistemas acoplados con él. A este respecto, las paredes que delimitan un sistema simple o los subsistemas de uno compuesto, tienen gran interés, pues a través de ellas tienen lugar los intercambios de energía.

Clasificación de las paredes:

- Respecto a la forma del sistema:
 - **rígida** su forma y posición no varían.
 - **móvil** su forma y posición varían.

- Respecto de la materia:
 - **impermeable** impide el paso de materia.
 - **permeable** permite el paso de materia.
 - **semipermeable** permite el paso de algunos de los componentes químicos del sistema, pero no permite el paso de los demás.
- Respecto del calor:
 - **adiabática** no permite el flujo calorífico.
 - **diatérmica** permite el flujo calorífico.

1.5. Procesos

La termodinámica no trabaja con todos los estados posibles e imaginables de un sistema sino con un número reducido de ellos que son los estados de equilibrio termodinámico. La noción más elemental de equilibrio es la que ofrecen los sistemas mecánicos: toda ausencia de movimiento macroscópicamente observable de las partes del sistema. Pero, como un sistema termodinámico puede cambiar de estado sin variar sus características mecánicas, esta definición no nos sirve.

La termodinámica define un estado de equilibrio como la situación de un sistema homogéneo e isótropo que, durante un tiempo de observación tan grande como se requiera, no sufre variación apreciable de ninguna sus magnitudes. También cabe citar que, si no se dan las condiciones de isotropía y homogeneidad, aún podemos de hablar de un equilibrio estacionario: las magnitudes varían de un punto a otro del sistema, pero en cada punto permanecen constantes; es el equilibrio local a diferencia de la definición inicial de equilibrio global.

En ocasiones no es posible ni sencillo asegurar si un sistema está o no en equilibrio termodinámico; la simple medición y observación no basta para ello. Analicemos 3 factores que pueden dejar en entredicho la auténtica naturaleza del equilibrio termodinámico: la histéresis, la metaestabilidad y las fluctuaciones.

- **Histéresis:** el estado de un sistema depende, en este caso, de su historia pasada. Dos piezas idénticas de hierro dulce pueden no serlo si una de ellas ha estado próxima a un campo magnético.
- **Metaestabilidad:** si se aplica el formalismo termodinámico a estados aparentemente de equilibrio, pero que en realidad no lo son, los

resultados son contradictorios. Inconsistencias de este tipo llevaron al descubrimiento de las formas orto y para del hidrógeno, cuya justificación se encuentra en la estructura atómica de la materia.

- **Fluctuaciones:** ahondando un poco más en la estructura de la materia, la ausencia de cambios macroscópicos medibles no implica que microscópicamente estos no estén sucediendo. De hecho, las partículas de cualquier materia están continuamente en movimiento (movimiento browniano), incluso medidas de alta precisión muestran que, en un gas, la densidad un punto dado varía con el tiempo en torno a un valor de equilibrio.

Con ser muy importante el concepto de estado y, concretamente, el estado de equilibrio, también son importantes los procesos experimentados por el sistema para evolucionar de un estado a otro. Para ello el sistema ha de modificar los valores de sus magnitudes. Vamos a establecer una clara diferencia entre procesos naturales reales y los llamados procesos cuasiestáticos. Primero pensemos en que, para que un sistema esté en equilibrio, no es imprescindible que se encuentre perfectamente aislado del mundo exterior: un sistema abierto puede encontrarse en equilibrio termodinámico bajo la acción de fuerzas externas. En consecuencia, el sistema y el medio ejercen, uno sobre otro, fuerzas iguales y opuestas. Dado que consideramos sistemas en equilibrio global, estas fuerzas han de ser las mismas en todo el sistema.

Para que un sistema evolucione es necesario que exista un desequilibrio de fuerzas entre el sistema y el medio exterior. Es necesario que se modifiquen las fuerzas externas que actúan. Al cabo de un tiempo (tiempo de relajación) el sistema vuelve a otro estado de equilibrio diferente del inicial. Ha tenido lugar un proceso real o natural entre esos dos estados.

Como, desde que se modifican las fuerzas externas hasta que el sistema alcanza nuevamente el equilibrio, las fuerzas opuestas por el sistema no son iguales a las externas e incluso tienen diferentes valores en los distintos puntos del sistema, éste atravesará por una serie de estados de no equilibrio no termodinámicos. Cuando un sistema real evoluciona solo los estados inicial y final son de equilibrio.

Este hecho no debe interpretarse negativamente, la Termodinámica va a establecer leyes, propiedades y relaciones entre estados de equilibrio sin referencia obligada a los procesos que ligan ambos estados.

A pesar de todo, y como aproximación a la realidad, podemos idear procesos constituidos por una sucesión de estados de equilibrio infinitamente próximos entre sí. En este caso podemos hablar de las propiedades de todos y cada uno de los estados atravesados por el proceso. Estos procesos, apro-

ximación a los reales si el tiempo de relajación tiende a cero, o si el tiempo de duración del proceso tiende a infinito, se llaman cuasiestáticos.

Vamos a matizar un poco más este tipo de procesos:

- **Cuasiestático:** el sistema siempre está en equilibrio con el medio.
- **Infinitesimal:** la diferencia de valor entre las magnitudes del sistema y el medio es inferior a cualquier magnitud definida de antemano.
- **Reversible:** es posible recuperar el estado inicial dejando el medio exterior también en su estado inicial.

Desde el punto de vista empírico no hay diferencia entre cuasiestático e infinitesimal. Para que exista evolución ha de existir desequilibrio necesariamente (nunca sería posible un proceso cuasiestático), pero si pensamos en un proceso infinitesimal con desequilibrios diferenciales arbitrariamente pequeños y despreciables, hemos conseguido un proceso cuasiestático.

Diferentes autores dan diferentes redacciones de estos conceptos, pero claramente coincidentes:

- “Un proceso cuasiestático se define como una idealización de un proceso real que se lleva a cabo de tal modo que el sistema está en todo momento muy cerca del estado de equilibrio, como un proceso que se realiza en un número muy grande de pasos, o que lleva mucho tiempo”.
- “Un proceso cuasiestático se corresponde con una curva que yace en la hipersuperficie $S = S(U, X, \{n_j\})$, es decir, es una sucesión densa de estados de equilibrio. En un proceso cuasiestático no interesa el tiempo requerido para llevarlo a cabo, sino la sucesión de estados de equilibrio que lo compone”.
- “Un proceso cuasiestático es el que tiene bien definidas sus variables macroscópicas y en el que el sistema se encuentra en cada instante de tiempo en un estado infinitesimalmente cercano al estado de equilibrio. Las modificaciones ejercidas sobre el sistema por fuerzas externas se idealizan como fuerzas que solo varían infinitesimalmente a lo largo de todo el proceso termodinámico, por lo que esta descripción idealizada permite definir una ecuación de estado para el sistema a lo largo de todo el proceso”.

Con todas estas versiones queda claro el significado de cuasiestático: sucesión de estados de equilibrio. La Termodinámica será aplicable a todos los estados de equilibrio y, por tanto, a todo el proceso. Volvemos a insistir en que

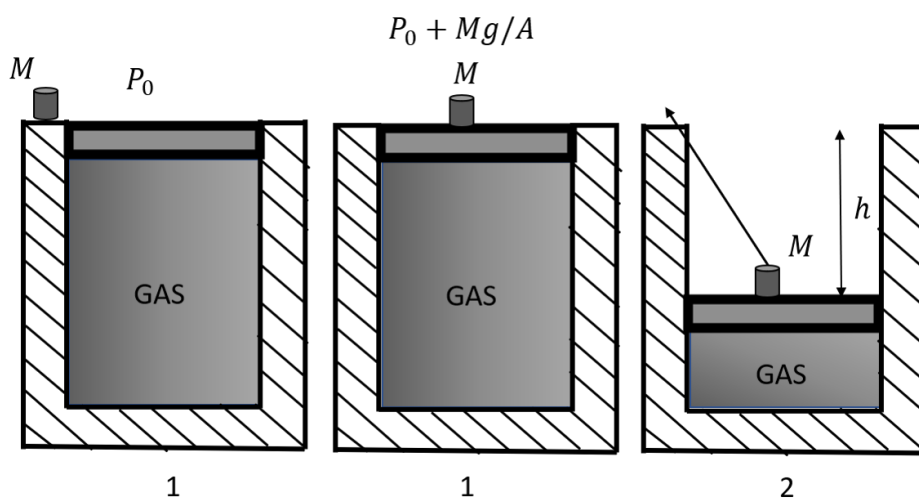


Figura 1.2: Gas en un émbolo, proceso irreversible

estos procesos no son reales, los procesos reales no son cuasiestáticos y, por tanto, no son reversibles. Si efectuamos procesos cuasiestáticos, algunos son reversibles y otros no.

El ejemplo clásico del gas contenido en un recipiente con émbolo nos puede servir para aclarar estos conceptos:

Supongamos un gas encerrado en un recipiente con paredes adiabáticas, la pared superior es un émbolo adiabático de área A . El gas está en un estado de equilibrio cuando el émbolo ejerce una presión P_0 sobre el sistema que ocupa un volumen V_0 . Supongamos que alguien desliza una masa M encima del émbolo (horizontalmente, para que no sea necesario trabajo, todo ideal, sin rozamientos). En unos segundos el émbolo se mueve hacia abajo, oscila y alcanza un nuevo estado de equilibrio con una presión P_1 y volumen V_1 .

La transición de un estado al otro se ha realizado rápidamente y, durante esta transición, el sistema no ha estado en equilibrio. Al principio la presión externa e interna eran iguales a P_0 pero, súbitamente, la presión externa cambia a $P_1 = P_0 + Mg/A$. Estas fuerza actúan sobre el sistema y lo comprimen, actuando desde la parte superior: el sistema pierde homogeneidad y el tensor de tensiones no es simétrico (no hay una presión definida). Es un proceso claramente irreversible. Podemos devolver el sistema a su estado original levantando la masa M hasta su nivel inicial, pero esto requiere que el medio (no el sistema) efectúe un trabajo Mgh , con lo que cambia su energía interna, ya no está el medio como al principio. Podríamos pensar en que el sistema ha recibido un trabajo Mgh desde el estado inicial al final, y que podría devolverlo en forma de calor Q , y que con ese Q podríamos

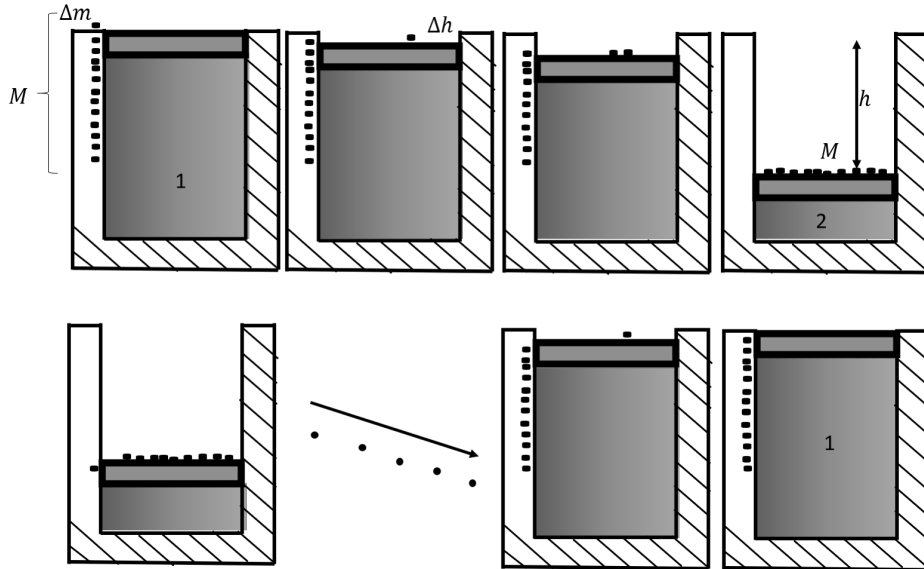


Figura 1.3: Gas en un émbolo, proceso reversible

producir el trabajo necesario Mgh , pero esto, como veremos más adelante, es completamente imposible.

Existe una forma de efectuar este proceso de forma cuasiestática: vamos a distribuir por toda la altura h unas pequeñas masas Δm , de tal forma que toda la suma sea $\sum_i \Delta m = M$: Vamos a deslizar la primera masa sobre el émbolo de forma que este baje un Δh . Es cierto que se produce un desequilibrio de presión, pero es pequeño; el sistema comienza a evolucionar hasta una presión $P_0 + \Delta mg/A$, lo hace despacio y casi en equilibrio constante. Despacio, y cuando todo ha vuelto al equilibrio, deslizamos la segunda masa Δm . Vuelve a ocurrir lo mismo. Seguimos hasta poner todas las masas. Hemos llegado exactamente al mismo estado final de antes, pero ahora todos los estados intermedios han sido tan de equilibrio como hemos querido. Si queremos que lo sean más, sólo tenemos que repetir el proceso con más Δm más pequeños, es decir, hacerlo más lentamente con más pasos intermedios.

La pregunta clave es si ahora este proceso es o no reversible. Vamos a retirar lateralmente (igual que las poníamos podemos ahora retirarlas) la última masa Δm que habíamos puesto. El émbolo sube hasta la posición superior al bajar un poquito la presión externa, el desequilibrio sigue siendo pequeño. Hacemos lo mismo con la siguiente masa, y con todas sucesivamente y poco a poco. Al retirar la última el sistema ha vuelto a donde estaba. ¿Qué ha cambiado en el medio?. Exactamente una y sólo una Δm ha cambiado de posición: estaba arriba y ahora está abajo. El medio externo ha tenido que realizar un trabajo Δmgh (Comparad con el caso anterior Mgh). Pero Δm

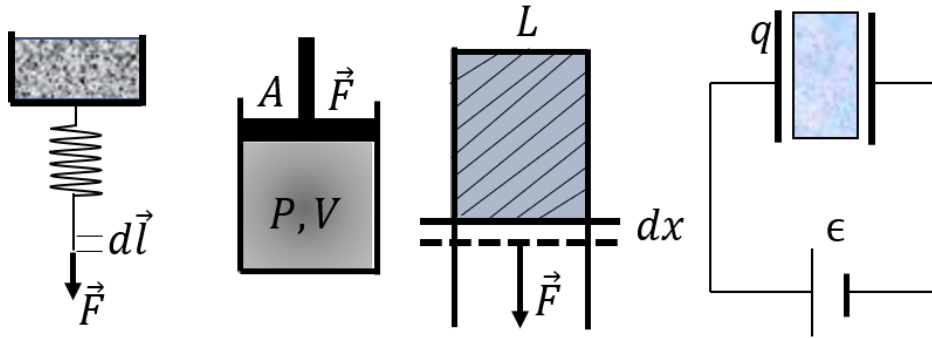


Figura 1.4: Diferentes tipos de intercambios energéticos

es tan pequeño como queramos o podamos medir, si hacemos que ese trabajo Δmgh sea despreciable estaremos ante un proceso reversible.

1.6. Intercambios energéticos

Los sistemas termodinámicos interactúan entre sí a través de paredes y estas interacciones alteran el valor de las magnitudes del sistema (por ejemplo su longitud), es decir, se realiza un trabajo (se intercambia energía). Vamos a ver las expresiones del trabajo para diferentes sistemas. Antes hemos indicado que el sistema “ejerce” y “soporta” fuerzas, la que nos interesa es la que soporta el sistema, esto es, la que ejerce el medio, pues la otra puede que ni siquiera esté definida en el proceso de evolución.

- Muelle elástico: en un alargamiento del resorte elástico el trabajo viene dado por $dW = \vec{F}d\vec{l}$.
- Fluido: $dW = \vec{F}d\vec{l} = \frac{\vec{F}}{A}\vec{A}d\vec{l} = -PdV$
- Lámina superficial: $dW = Fdl = \frac{F}{L}Ldx = \sigma dA$
- Dieléctrico : $dW = \epsilon dq$

Podríamos seguir poniendo ejemplos pero las características comunes ya las conocemos. Cuando un sistema tiene una coordenada de deformación que se modifica con el tiempo en un proceso infinitesimal, el sistema intercambia trabajo (energía mecánica), que siempre es expresable por una relación del tipo $dW = Xdx$, donde X es la coordenada no-deformativa (fuerza) y x la coordenada de deformación. Si hay más de una coordenada de deformación

el trabajo vendría dado por $\sum_{i=1}^m X_i dx_i$. Las fuerza X_i son siempre intensivas y las x_i son siempre extensivas. El W es extensivo.

En adelante este tipo de variables las denominaremos mecánicas. Las mayúsculas son las intensivas y las minúsculas extensivas. Siempre aparecen por pares, el par que sirve para determinar un término de trabajo se llaman variables conjugadas presión y volumen, fuerza electromotriz y carga, tensión superficial y superficie, fuerza y longitud, etcétera.

Criterio de signos del trabajo: desde el punto de vista de cualquier sistema siempre vamos a considerar que el trabajo que realiza es negativo y el trabajo que es realizado sobre él es positivo (criterio egoísta).

Otro tipo de coordenadas que define un sistema termodinámico es aquel que hace referencia a la masa del sistema. En adelante las llamaremos coordenadas químicas. Denominaremos componente a cada especie química que forma parte de un sistema. Cuando un sistema consta de varios componentes se denomina multicomponente.

La Termodinámica al igual que la mecánica clásica supone que la masa de un sistema cerrado permanece constante; esta afirmación excluye los procesos nucleares en los que pueda ocurrir transformación de masa en energía y viceversa. La mecánica clásica también supone que, en los sistemas multicomponentes, la masa de cada uno de los componentes del sistema es constante, excluyendo por tanto sistemas en que ocurran reacciones químicas. En termodinámica, sin embargo, el estudio de este tipo de procesos es de gran interés.

Dado que, cuando existen reacciones químicas, las masas de los componentes del sistema no son independientes, para describir el sistema hay que elegir el número mínimo de variables básicas necesarias, que no es único. Usualmente daremos la masa de un componente químico a través del número de moles n_i .

Se define el potencial químico μ_i del componente i -ésimo del sistema como la variación de energía por unidad de masa cuando el sistema varía la masa de ese componente en un mol. De acuerdo con esta definición:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial W}{\partial n_i} \right)_{n_j \neq i} ; \quad dW = \mu_i dn_i$$

sin el transcurso del proceso hay variación de todos los c componentes del sistema entonces

$$dW = \sum_{i=1}^c \mu_i dn_i$$

siendo μ_i los parámetros intensivos y los n_i los extensivos para este intercambio de energía química.

Tema 2

Principio Cero de la Termodinámica: termometría

2.1. Temperatura y calor como nociones empíricas

Históricamente se ha hablado de temperatura y calor en conexión con una noción primaria de los mismos: algo caliente o frío, se tiene fiebre, el calórico, etc. Todo esto resulta pobre a nivel empírico y el objetivo es aplicar con rigurosidad el método deductivo de la termodinámica. La importancia de las experiencias cotidianas previas en la formación de los conceptos científicos es especialmente importante en materias que, como la Física, toman términos del lenguaje ordinario para nombrar los conceptos que construye. Los estudiantes, cuando les son propuestos determinados conceptos científicos, están ya en posesión de sus propios esquemas conceptuales al respecto, elaborados en un intento de explicación racional de sus experiencias cotidianas previas. Aunque estos conceptos espontáneos sean inferiores a sus correspondientes científicos en cuanto a grados de contraste intersubjetivo, elaboración e interconexión con otros conceptos, resultan ser muy semejantes para un gran número de estudiantes y aparecen, para cada individuo, organizados en estructuras más o menos complejas y con suficiente grado de coherencia interna como para que, en muchos casos, resulten extraordinariamente resistentes al cambio.

Sin embargo, el concepto de calor resulta muy natural cuando se conocen los mecanismos microscópicos de transferencia de energía en los procesos de interacción térmica. Estos mecanismos admiten ser representados por un modelo causal y los modelos causales son los más fáciles de asimilar y los más satisfactorios para el cerebro humano, por lo que la presentación del

fenómeno de interacción térmica por uno de tales modelos debería favorecer el aprendizaje del concepto.

Parece que desde Kant (1952) el carácter objetivo del conocimiento científico ha ser interpretado en el sentido de que ha de ser susceptible de ser contrastado y comprendido por cualquier persona en uso de la razón. Esto exige que los enunciados científicos se expresen en un lenguaje preciso. “La ambigüedad, la vaguedad y la oscuridad de los términos deben ser mínimas para asegurar la interpretabilidad teórica y la aplicabilidad empírica” (Bunge 1972). Por tanto el término calor no debería de ser usado con tres, ni aún con dos, significados distintos.

Vamos a fijarnos en los hechos experimentales: la longitud de un resorte, mantenido a fuerza constante, depende si está al sol o a la sombra; expresar la fuerza sólo en función de su longitud no es suficiente. El volumen de un gas a presión constante depende de lo mismo: ¿estamos al sol a la sombra?, luego expresar la presión sólo en función del volumen no es suficiente. Lo mismo puede decirse de una lámina superficial o un dieléctrico polarizado.

Entonces tenemos que reconocer que una función de la variable intensiva X en función de la extensiva x no es, en general, suficiente para describir los fenómenos observados. Es necesario otro parámetro que denominaremos temperatura, teniendo que escribir X como función tanto de x como de t . Estas expresiones $X \equiv X(t, x)$ reciben el nombre de ecuaciones de estado.

Podemos decir que existe una nueva magnitud capaz de alterar el estado de un sistema por procedimientos no mecánicos, ni electromagnéticos ni químicos. A esta nueva variable la denominaremos temperatura; es una nueva variable intensiva, tiene carácter de fuerza. Para que exista evolución deberá producirse una diferencia de temperatura entre el medio y el sistema y, cuando esto ocurra, se producirá el consiguiente intercambio energético que denominamos calor.

En otras palabras, el calor es aquella forma de intercambiar energía entre dos sistemas cuando, en ausencia de campos externos, se ponen en contacto mediante paredes rígidas, impermeables y diatérmicas. De la misma forma que los otros tipos de transmisión de energía (trabajo mecánico eléctrico o químico) el calor va a responder a una forma del tipo $dQ = td\theta$.

2.2. Equilibrio térmico

Consideremos dos sistemas A y B aislados adiabáticamente. Ambos se encuentran en equilibrio. Caracterizaremos este equilibrio por el mínimo número de valores de magnitudes necesarias para describir cada sistema. Las variables que describen el sistema A son $\{x_i^A\}$, y para el sistema B $\{x_i^B\}$. No

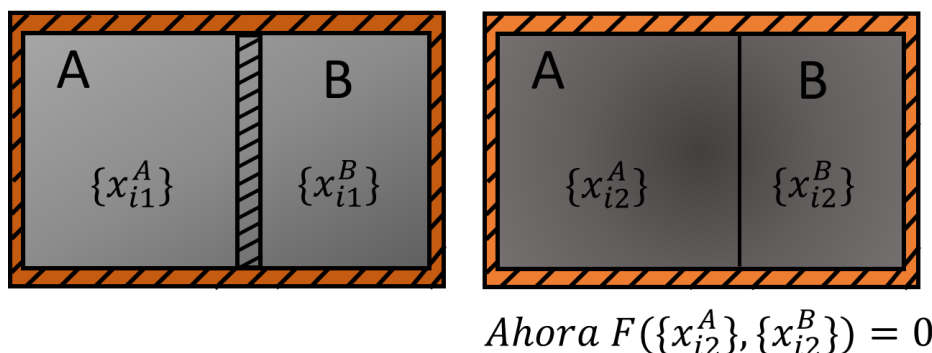


Figura 2.1: Equilibrio térmico

tienen por qué ser las mismas magnitudes en A y en B, ni tampoco el mismo número; cada sistema está descrito por sus variables características y en el número que sea necesario. Tengamos en cuenta que A y B pueden ser dos sistemas cualesquiera; uno puede ser un gas y el otro una pieza de acero o un volumen determinado de un líquido.

Lo importante, por el momento, es que cada uno está aislado del universo en un estado de equilibrio determinado. Llamemos 1 a ese estado de equilibrio en que se encuentra el A $\{x_{i1}^A\}$, y lo mismo para el B $\{x_{i1}^B\}$. También tengamos presente que estas variables con que he descrito mis dos sistemas será, en general, una combinación de magnitudes extensivas e intensivas. La decisión que tomamos de describir el sistema con un conjunto determinado es completamente arbitraria. El razonamiento que vamos a realizar no depende de esta elección y puede efectuarse con cualquier conjunto de variables que decidamos emplear (siempre que usemos las independientes en número suficiente para describir el sistema). Para elegir las hemos de emplear la lógica: si nuestro sistema es un fluido con variables P,V y vamos a trabajar siempre a volumen constante, debemos escoger la presión para describir el estado del sistema. Si estamos trabajando con un sistema cargado hay que emplear la fuerza electromotriz ϵ y la carga q , pero si alguna de estas dos va a permanecer constante, nos quedamos con la otra. De esta forma podremos detectar cualquier variación en el estado del sistema.

Ahora hagamos un experimento: pongamos los dos sistemas que estaban aislados en contacto mediante una pared diatérmica, rígida e impermeable. No será posible ninguna interacción mecánica. En general lo que sucede es que los dos sistemas evolucionan (sus magnitudes de estado cambian de valor) hasta que se estabilizan encontrando un equilibrio mutuo. Los dos sistemas A y B están en un nuevo estado 2, que alcanzan al estar en contacto diatérmico. Si se repite la experiencia partiendo de los mismos estados iniciales (1) se

alcanzan los mismos estados finales (2). Si se parte de alguna modificación de los estados iniciales (cambiamos alguna magnitud inicial en A o en B) también se alcanza un estado final de equilibrio conjunto, pero diferente del caso anterior. En general, cada combinación de magnitudes iniciales de A y B da lugar a una única combinación de magnitudes de A y B en el estado final de equilibrio con pared diatérmica. En los raros casos en que no hay evolución desde la condición inicial, se trata de que los dos sistemas ya estaban en equilibrio diatérmico, por ello no hay evolución.

La conclusión final es que dos sistemas A y B puestos en contacto diatérmico alcanzan un equilibrio conjunto que fija los valores de sus variables. En el equilibrio todas toman un valor bien determinado que depende de los valores de las demás, esto es, ya no son variables independientes, existe una función que las relaciona.

Vamos a establecer entonces que dos sistemas están en **equilibrio térmico** si, y sólo si, sus estados satisfacen una ecuación de la forma:

$$f(x_i^A; x_i^B) = 0$$

cuando están en contacto mediante una pared diatérmica.

El equilibrio térmico impone una ligadura sobre las coordenadas de los sistemas. No son independientes, una de ellas puede ser despejada en función de las demás.

Desde el punto de vista experimental es fácil establecer los experimentos para saber si dos estados de dos sistemas están o no en equilibrio térmico. Tomamos un estado de un sistema A y lo ponemos en contacto, mediante una pared diatérmica, con un estado de B. Si las magnitudes de ambos evolucionan, entonces esos estados de A y B no estaban en equilibrio térmico. Si no hay evolución, esos estados están en equilibrio térmico.

Notemos que la relación “estar en equilibrio térmico con”, definida en el conjunto de todos los estados posibles de todos los sistemas del universo, tiene dos propiedades evidentes:

- Todo estado de un sistema está en equilibrio térmico consigo mismo.
- Si un estado de un sistema está en equilibrio térmico con otro estado de otro sistema, entonces también este último está en equilibrio térmico con el primero.

2.3. Principio Cero de la Termodinámica

En la pregunta anterior hemos destacado un hecho experimental que ocurre entre dos sistemas A y B. Vamos ahora a añadir un tercer sistema C.

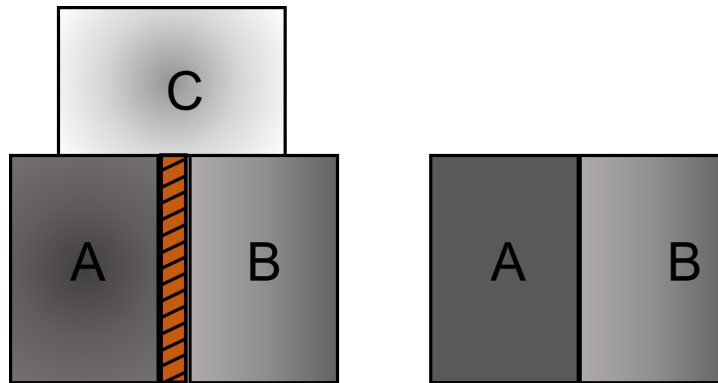


Figura 2.2: Dos sistemas en equilibrio con un tercero, lo están entre sí.

Supongamos que los 3 son puestos en contacto como se indica en la figura 2.2: A en contacto diatérmico con C, B en contacto diatérmico con C, mientras que A y B están separados por una pared adiabática. Al establecerse el equilibrio, A estará en equilibrio térmico con C y, por otra parte, B estará también en equilibrio térmico con C. La pregunta es clara: ¿están A y B en equilibrio térmico?, para verificarlo sólo hay que sustituir la pared adiabática que hay entre ellos por una diatérmica y examinar si hay o no evolución del estado de ambos sistemas. La respuesta es que, en las condiciones del experimento, nunca se ha observado evolución alguna: A y B resultan estar en equilibrio térmico mutuo.

Basándonos en este hecho experimental enunciamos **la Ley Cero de la Termodinámica: si dos sistemas están cada uno de ellos en equilibrio térmico con un tercero, entonces ambos están en equilibrio térmico entre sí.**

Este hecho experimental, elevado a la categoría de ley universal, tiene profundas consecuencias. Recordemos que el equilibrio térmico de A con C y de B con C implica la existencia de las dos funciones siguientes:

$$F_{AC}(x_i^A; x_i^C) = 0 \quad (2.1)$$

$$F_{BC}(x_i^B; x_i^C) = 0 \quad (2.2)$$

Pero la Ley Cero nos dice que entonces A y B están en equilibrio térmico, lo cual necesariamente se escribe

$$F_{AB}(x_i^A; x_i^B) = 0 \quad (2.3)$$

en resumen, las relaciones 2.1 y 2.2 han de implicar como conclusión la función 2.3, pero para que esto sea posible han de poder eliminarse las variables del

sistema C en las dos primeras funciones: han de estar en variables separadas con la misma forma funcional

$$F_{AC}(x_i^A; x_i^C) = F_{AC}(x_i^A; G_C(x_i^C)) = 0 \quad (2.4)$$

$$F_{BC}(x_i^B; x_i^C) = F_{BC}(x_i^B; G_C(x_i^C)) = 0 \quad (2.5)$$

Despejando la función G_C obtenemos

$$G_C(x_i^C) = G_A(x_i^A) \quad (2.6)$$

$$G_C(x_i^C) = G_B(x_i^B) \quad (2.7)$$

ahora se ve claro qué implica que A y B estén en equilibrio térmico. Las ecuaciones 2.1 y 2.2 resultan ser de la forma

$$F_{AC}(x_i^A; x_i^C) = G_A(x_i^A) - G_C(x_i^C) = 0 \quad (2.8)$$

$$F_{BC}(x_i^B; x_i^C) = G_B(x_i^B) - G_C(x_i^C) = 0 \quad (2.9)$$

de las que obtenemos (restando) que A y B están en equilibrio: $G_A(x_i^A) - G_B(x_i^B) = 0 = F_{AB}(x_i^A; x_i^B)$ Y, además, con las ecuaciones 2.6 y 2.7 hemos demostrado las igualdades:

$$G_A(x_i^A) = G_B(x_i^B) = G_C(x_i^C) \quad (2.10)$$

Estas igualdades son muy interesantes, nos indican que los sistemas que están en equilibrio térmico tienen una característica común: **existe una función para cada sistema, de las variables de ese sistema, que vale lo mismo para todos los sistemas en equilibrio térmico.**

Imaginemos por un momento todos los estados posibles de todos los sistemas posibles del universo. Agrupemos, haciendo experimentos, todos los estados de todos los sistemas que están en equilibrio térmico. Todos estos estados en equilibrio mutuo tienen una función de sus variables que vale lo mismo para todos ellos. Tiene que quedar claro que esa función es propia de cada sistema. Un sistema eléctrico tiene sus variables y su función; uno magnético, lo mismo y un sistema gaseoso otras muy diferentes. Pero si están en equilibrio térmico, esas funciones tan diferentes, con variables tan diferentes, **esas funciones tienen todas el mismo valor.** Esta es la conclusión principal de la Ley Cero de la Termodinámica que se expresa mediante las igualdades 2.10.

2.4. Temperatura empírica

Acabamos de demostrar, mediante la Ley Cero, que es posible asociar a dos sistemas A y B, en equilibrio térmico, dos funciones que tienen el mismo valor:

$$G_A(x_i^A) = G_B(x_i^B) \quad (2.11)$$

En otras palabras, a todo sistema puedo asociarle una función de sus variables, función que denominaremos **temperatura empírica**. Ahora podemos decir que dos sistemas están en equilibrio térmico mutuo si, y sólo si, tienen la misma temperatura empírica. Dicho de otro modo, están en equilibrio térmico si las dos funciones temperatura empírica de los dos sistemas toman el mismo valor para esos estados de los dos sistemas.

Definiendo

$$t_A = G_A(x_i^A) \quad (2.12)$$

$$t_B = G_B(x_i^B) \quad (2.13)$$

entonces A y B están en equilibrio térmico si y sólo si

$$t_A = t_B \quad (2.14)$$

evidentemente, la función temperatura empírica no es única pues, si lo anterior es cierto, también lo será

$$t'_A = \Gamma(t_A) = \Gamma(G_A(x_i^A)) = \Gamma(G_B(x_i^B)) = t'_B \quad (2.15)$$

si Γ es una función monótona. Está claro que ahora la temperatura empírica podría ser $t_A = \Gamma(G_A)$. Esta ambigüedad refleja la existencia en la práctica de diferentes escalas de temperatura. La fijación de una función Γ se conoce como adopción de una escala de temperaturas.

Hacemos notar que la relación: “estar en equilibrio térmico con”, es una relación de equivalencia. Ya habíamos visto, al tratar el equilibrio térmico, que poseía las propiedades reflexiva y simétrica. El Principio Cero le ha conferido la propiedad transitiva. Esta relación de equivalencia, definida sobre todos los estados posibles de un sistema (\mathbb{R}^n) define clases de equivalencia: todos los estados que tienen la misma temperatura para ese sistema. Estas hipersuperficies en \mathbb{R}^n se denominan isotermas. Dicho de otro modo, considerando la temperatura empírica como un parámetro, la ecuación $t = G(x_1, \dots, x_n)$ define un conjunto de hipersuperficies en \mathbb{R}^n , llamadas isotermas. Por ejemplo, en un sistema fluido como un gas, la relación $t \equiv t(P, V)$ hace aparecer las clásicas y conocidas isotermas de los gases.

Y ahora, una consideración final muy importante desde el punto de vista práctico. Nuestro sistema estaba caracterizado por una serie de variables (x_1, \dots, x_n) , el número mínimo de magnitudes independientes que describen el sistema. Pero ahora sabemos de la existencia de la función temperatura empírica $t = G(x_1, \dots, x_n)$; ahora podemos despejar alguna de esas variables e incluir la temperatura empírica t en su lugar. Esto clarifica bastante la representación de sistemas compuestos, especialmente cuando haya equilibrio térmico.

Por ejemplo, hasta ahora para describir un gas teníamos que emplear las variables (P, V) , ahora también podemos elegir para describir el sistema (t, V) o (t, P) , ya que sabemos que existe una función $t = f(P, V)$, que más adelante llamaremos ecuación de estado térmica.

La denominación **temperatura empírica** es completamente adecuada ya que se trata de una definición de temperatura basada en las propiedades empíricas de un sistema físico. Cada expresión $t = G(x_1, \dots, x_n)$ que define la t depende de un sistema concreto, de sus variables y propiedades.

2.5. Magnitudes y escalas termométricas

Acabamos de ver que la noción de temperatura nace como una consecuencia del Principio Cero. Siendo la termodinámica una ciencia que se encarga precisamente del comportamiento de los sistemas con variables de no deformación, como la temperatura, es de gran importancia la medición precisa de esta magnitud. Como la temperatura empírica es función de las variables del sistema podemos, en general, escribir

$$t = f(x_1, \dots, x_n)$$

siempre es posible encontrar las condiciones empíricas adecuadas (poniendo ligaduras) para que la temperatura quede en correspondencia con sólo una magnitud del sistema (las demás se mantienen constantes), esto es

$$t = f(x)$$

esta x es lo que se denomina **magnitud termométrica**. Obviamente la función ha de ser biunívoca y simple valorada. Para que esta ecuación lleve a una asignación de valores numéricos para t hay que dilucidar dos cuestiones:

- Elección de una magnitud termométrica x . Tal elección obedece a razones fundamentalmente prácticas, como facilidad de medida, fuerte variación con la t , coste de fabricación, etc...

- Hay que decidir un aspecto para f , esto es, definir una escala de temperatura. Para que esto pueda ser contrastado fuera del laboratorio se trata de adoptar, de modo común, una escala para cada diferente tipo de magnitud termométrica. Escalas válidas son:
 - Lineales: $t = ax + b$.
 - Exponenciales: $t = ae^{bx}$.
 - Logarítmicas: $t = a \ln(bx)$.
 - Cuadráticas: $t = a + bx + cx^2$. Sólo media curva.

Como vemos, antes de poder medir temperaturas es necesario conocer los valores de las constantes a, b, c en las ecuaciones anteriores. Una manera de hacer esto es asignar valores arbitrarios de temperatura a unas determinadas x . Harán falta tantas asignaciones como constantes indeterminadas existan en la forma funcional de $t = f(x)$. Como ejemplo, podemos ver un caso: si adoptamos una escala lineal:

$$t = ax + b \quad (2.16)$$

tenemos que asignar dos temperaturas a dos puntos de referencia. Cuando la magnitud termométrica marca x_1 le asigno la temperatura t_1 , y lo mismo en el otro punto (x_2, t_2) , entonces tengo dos ecuaciones para encontrar los valores de a y b :

$$t_1 = ax_1 + b \quad (2.17)$$

$$t_2 = ax_2 + b \quad (2.18)$$

restando estas dos ecuaciones obtenemos para a

$$a = \frac{t_2 - t_1}{x_2 - x_1} \quad (2.19)$$

y sustituyendo este resultado en la 2.18 se obtiene para b

$$b = t_2 - \frac{t_2 - t_1}{x_2 - x_1}x_2 = \frac{t_1x_2 - t_2x_1}{x_2 - x_1} \quad (2.20)$$

Con lo cual ya tengo mi termómetro calibrado:

$$t = \frac{t_2 - t_1}{x_2 - x_1}x + \frac{t_1x_2 - t_2x_1}{x_2 - x_1} \quad (2.21)$$

$$t = t_1 + \frac{t_2 - t_1}{x_2 - x_1}(x - x_1) \quad (2.22)$$

que puede ponerse todavía de una forma más conveniente

$$\frac{t - t_1}{t_2 - t_1} = \frac{x - x_1}{x_2 - x_1} \quad (2.23)$$

con esta estructura vemos que el primer miembro de la igualdad se refiere a la escala de temperaturas con la t_1 y t_2 asignadas arbitrariamente, mientras que el segundo miembro contiene las medidas experimentales x_1 y x_2 del termómetro. Con esta ecuación, en esta forma, es muy fácil comparar escalas diferentes (t) pues las x serán las mismas en el mismo termómetro, sólo cambian las asignaciones arbitrarias.

Los puntos elegidos para asignar sobre ellos valores arbitrarios de temperatura se denominan puntos fijos. Estos son universalmente aceptados y se trata sobre todo de que sean fáciles de reproducir en el laboratorio.

Si, en el caso de la escala lineal, tomamos como puntos fijos el del hielo fundente a la presión de 1 atm, al cual le asignamos $t_1 = t_h = 0$; y el del vapor de agua en equilibrio con agua líquida a la presión de 1 atm, y le asignamos $t_2 = t_v = 100$, entonces de 2.23 obtenemos

$$t = 100 \frac{x - x_h}{x_v - x_h} \quad (2.24)$$

ecuación que define la escala termométrica basada en la magnitud x con una correspondencia lineal y que, por dividir el intervalo hielo-vapor en 100 partes, se llama centígrada.

Podríamos haber adoptado para la misma magnitud termométrica x una escala diferente de la lineal, o haber empleado otros valores para los puntos fijos. Con objeto de poder comparar los distintos termómetros se adoptado universalmente uno como patrón, al cual se pueden referir las temperaturas de los demás termómetros. Este termómetro de referencia es el **termómetro de gas a volumen constante**, que utiliza la presión como magnitud termométrica.

Actualmente sólo se usan tres escalas de temperatura: Celsius, Fahrenheit y Kelvin; a continuación aportamos una lista con las definiciones de estas escalas y otras que han sido usadas en algún momento y que ya son obsoletas:

- **Celsius:** Creada por Anders Celsius en 1742. Utiliza dos puntos fijos: agua líquida en equilibrio con la fase sólida a 1 atm y agua líquida en equilibrio con su vapor a 1 atm; les asigna temperaturas $t_f = 0^\circ\text{C}$ y $t_v = 100^\circ\text{C}$; es, por tanto, una escala centígrada. Veremos más adelante la definición actual en función de punto triple del agua.
- **Fahrenheit:** Creada por Daniel Gabriel Fahrenheit en 1724. Usando los puntos fijos de la definición anterior asigna $t_f = 32^\circ\text{F}$ y $t_v = 212^\circ\text{F}$.

Fahrenheit describe en su artículo que determinó tres puntos de temperatura. El punto cero está determinado al poner el termómetro en una mezcla de hielo, agua y cloruro de amonio. Éste es un tipo de mezcla frigorífica que se estabiliza a una temperatura de 0°F . El segundo punto es a 32°F con la mezcla de agua y hielo, esta vez sin sal. El tercer punto, los 96°F , es el nivel del líquido en el termómetro cuando se lo pone en la boca o bajo el brazo (en la axila).

- **Kelvin:** Creada por Lord Kelvin, William Thomson, en 1848. Asigna $T_f = 273,15\text{ K}$ y $T_v = 373,15\text{ K}$ a los puntos fijos de fusión y ebullición del agua. Es, por tanto, centígrada y coincide en el intervalo de grados con la Celsius. Más adelante veremos cómo se define actualmente en función del punto triple del agua.
- **Rankine:** Creada por William Rankine en 1859. Es también, como la Kelvin, una escala con un cero absoluto. Se define con respecto a la escala Fahrenheit de la misma forma que lo hizo Kelvin con la Celsius, de forma que la temperatura en la escala Rankine es $R = F + 459,67$.
- **Réaumur:** Creada por René Antoine Ferchault de Réaumur en 1731. Asigna $t_f = 0^{\circ}\text{Re}$ y $t_v = 80^{\circ}\text{Re}$.
- **Rømer:** Creada por Ole Christensen Rømer en 1701. Asigna al punto de la congelación de la salmuera $t_{sal} = 0^{\circ}\text{Ro}$ y, al punto de fusión del agua $t_f = 60^{\circ}\text{Ro}$. Rømer era astrónomo, de ahí la escala sexagesimal.
- **Delisle:** Creada por Joseph-Nicolas Delisle en 1732. Asigna $t_f = 150^{\circ}\text{D}$ y $t_v = 0^{\circ}\text{D}$. Nótese que la escala está invertida respecto al uso normal, su cero es agua en ebullición y pasa por 150°D en la congelación de agua.
- **Newton:** Desarrollada por Isaac Newton en 1700. Pensando en el problema del calor, Newton desarrolló primero una escala cualitativa a partir de aproximadamente veinte puntos de referencia, que van desde “el aire frío en el invierno” hasta “los carbones ardientes en el fogón de la cocina”. Este método resultó tosco y problemático. Newton usó entonces un recipiente con aceite de linaza y midió el cambio de volumen con respecto a sus puntos de referencia. Encontró que el volumen de aceite de linaza aumentaba $7,25\%$ al calentarlo desde la temperatura a la cual la nieve se derrite hasta la temperatura a la cual hierve el agua. Más tarde, Newton definió el “grado cero de calor” como la temperatura a la cual se derrite la nieve, y “33 grados de calor” como la temperatura de ebullición del agua. De esta manera, su escala sería

precursora de la escala Celsius, que también se define usando como puntos de referencia las temperaturas de congelación y ebullición del agua. Es probable que Anders Celsius conociera la escala termométrica de Newton cuando inventó la suya. Por consiguiente, la unidad de esta escala, el grado Newton, equivale aproximadamente 3,03 grados Celsius y tiene el mismo cero de la escala de Celsius.

- **Leiden:** Creada en el laboratorio de criogenia de Heike Kamerlingh Onnes, en Leiden, Holanda, en 1894. La escala Leiden se utilizaba a principios del siglo XX para calibrar indirectamente bajas temperaturas, proporcionando valores convencionales kelvin de la presión de vapor del helio. Se utilizaba en temperaturas inferiores a -183 °C (el punto fijo de temperatura definido por la Escala Internacional de Temperatura en los años treinta). Esta escala se basa en la escala kelvin, introduciendo una pequeña variante de manera que el punto de ebullición del hidrógeno y del oxígeno sea cero y 70 respectivamente.

2.6. Termómetro de gas a volumen constante

En su versión más simplificada es un artefacto como el de la figura 2.3. El termómetro propiamente dicho es el depósito que contiene el gas; el resto sólo sirve para mantener constante el volumen del gas y medir la presión. El nivel de mercurio puede variarse subiendo y bajando el depósito de mercurio (normalmente se une al tubo en U central mediante una tubería elástica de la longitud adecuada). Como la idea es que el volumen del gas ha de permanecer constante, el menisco del mercurio ha de hacerse coincidir siempre con la marca de enrase correspondiente; esto se consigue variando el nivel de mercurio al mover el depósito. Si introducimos el depósito en el sistema del cual queremos medir la temperatura el gas se dilatará o contraerá, bajando o subiendo el menisco de mercurio sobre la línea de enrase. Moviendo el depósito de mercurio conseguiremos que el gas vuelva a tener el mismo volumen que inicialmente, pero ahora la presión será distinta. De esta forma, midiendo presiones como magnitud termométrica, podemos medir temperaturas. De hecho, en una primera aproximación, podríamos establecer que la temperatura que queremos medir es $t = f(P)$ y establecer algún tipo de función (lineal, cuadrática, etc...) y calibrar con puntos fijos; aunque veremos a continuación que, en realidad, podemos hacerlo mucho mejor, dadas las propiedades de este termómetro tan especial.

Una comprobación inicial que podemos hacer es ver cómo funciona el termómetro con diferentes cantidades de gas en el depósito y también con

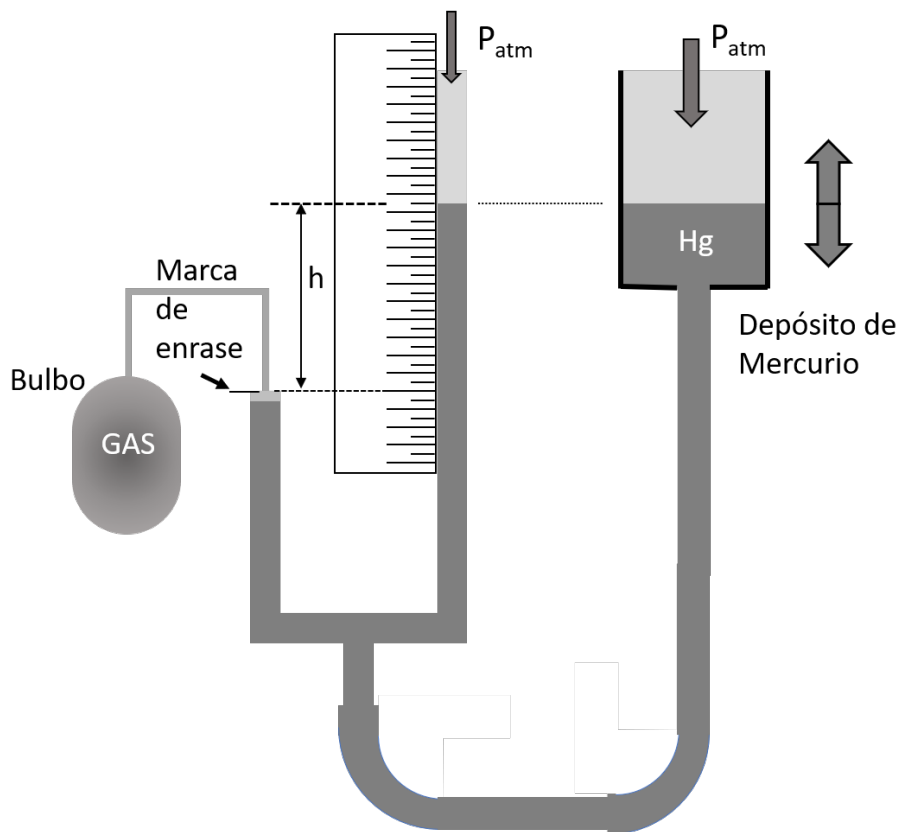


Figura 2.3: Diseño esquemático de un termómetro de gas a volumen constante

diferentes gases.

Vamos a introducir en el bulbo una determinada cantidad de gas A. Colocamos el bulbo en el punto fijo de equilibrio sólido-líquido del agua a 1 atm (punto de fusión agua); enrasamos el mercurio y leemos h ; calculamos la presión y anotamos el resultado. A continuación introducimos el termómetro en agua hirviendo en equilibrio con su vapor a 1 atm (punto de ebullición agua); enrasamos el mercurio y leemos h ; calculamos la presión y anotamos el resultado. Estos pares de valores los vamos a llamar (t_f, P_{f1}) y (t_v, P_{v1}) . El subíndice 1 lo empleo porque ésta es sólo la primera medida que hacemos, y tenemos que hacer muchas. Ya hemos advertido que medir con este termómetro es siempre laborioso.

Ahora vamos a eliminar del bulbo una cierta cantidad de gas (una cuarta parte o la mitad puede valer). Y procedemos a repetir absolutamente todas las operaciones anteriores. Como hay menos gas, todas las presiones medidas serán más bajas, obteniendo otros valores: (t_f, P_{f2}) y (t_v, P_{v2}) . El proceso se repite hasta que las presiones son tan bajas (queda poco gas A en el bulbo) que ya no es posible medir la diferencia de altura h con precisión.

Lo que hemos hecho está muy bien, pero son resultados de medidas para un gas A en concreto. Vamos a repetir todo el experimento para otros gases B, C, etc. De entrada se observa experimentalmente que los datos obtenidos son, en general, muy diferentes. Cada termómetro de gas necesitaría una función calibrada para cada gas en concreto. Esto no es nuevo, al fin y al cabo la temperatura empírica depende de las propiedades de las sustancias.

Ahora vamos a estudiar los datos obtenidos representando el cociente P_{vi}/P_{fi} frente a P_{fi} para las medidas que tengamos para el gas A, ver figura 2.4. Y, por qué no, también podemos hacer lo mismo para los otros gases B, C..., así podremos observar la diferencia de comportamientos.

Los resultados que se obtienen se representan en la figura 2.4. Se produce un hecho sorprendente, aunque cada gas tiene un comportamiento distinto, tienen una propiedad universal para todos los gases: si, a partir de los datos obtenidos experimentalmente, extrapolo el comportamiento al corte con el eje de ordenadas ($P \rightarrow 0$) entonces todos los gases dan el mismo resultado

$$\lim_{P_f \rightarrow 0} \frac{P_v}{P_f} = 1,36609 \pm 0,00004 \quad (2.25)$$

Este hecho marca una diferencia: podemos definir una escala de temperaturas que no dependa de la sustancia empleada, cualquier gas sirve, sólo va a depender de una propiedad universal de los gases. Un gas para el que se cumpla siempre, y no sólo para $P_f \rightarrow 0$, que el cociente $\frac{P_v}{P_f} = 1,36609$, es un gas ideal. Es la llamada escala del gas ideal, y tal y como la definiremos es una escala absoluta con un cero como temperatura más baja posible.

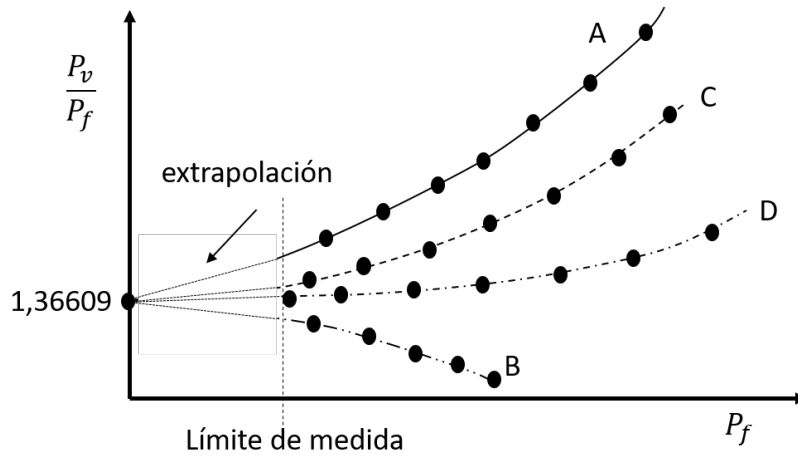


Figura 2.4: Resultados de lecturas de presiones en los dos puntos fijos de fusión y evaporación del agua en un termómetro de gas a volumen constante. Para cada gas se dan los resultados obtenidos con diferentes cantidades de gas en el bulbo.

Podemos definir la escala del gas ideal (escala Kelvin) como aquella que cumple las condiciones

$$\frac{T_v}{T_f} = \lim_{P_f \rightarrow 0} \frac{P_v}{P_f} = 1,36609 \quad (2.26)$$

$$T_v - T_f = 100 \quad (2.27)$$

La segunda condición hace que sea centígrada. Resolviendo este sistema de ecuaciones obtenemos:

$$T_v = 373,15K$$

$$T_f = 273,15K$$

Si hubiésemos empleado $T_v - T_f = 180$ hubiésemos obtenido la escala Rankine o Fahrenheit absoluta:

$$T_v = 671,67R$$

$$T_f = 491,67R$$

Ahora veamos cuál es el procedimiento para medir una temperatura cualquiera en nuestro termómetro de gas a volumen constante. No tenemos que calibrar, usamos propiedades universales, vale cualquier gas en el bulbo. Primero introducimos el bulbo con gas en un punto fijo, por ejemplo el punto de

fusión del agua, y leemos la presión. Ahora lo introducimos en el sistema cuya temperatura queremos determinar, y anotamos la presión. Hemos conseguido los datos (T_f, P_{f1}) y (T, P_1) ; ahora sacamos gas del bulbo y repetimos, obteniendo (T_f, P_{f2}) y (T, P_2) . Y repetimos hasta que la presión no pueda ser medida con precisión. Representamos $\frac{P_i}{P_{fi}}$ frente a P_{fi} . Ahora tenemos que extrapolar el comportamiento a $P_f \rightarrow 0$, denotemos el resultado numérico obtenido por a . Entonces

$$\frac{T}{T_f} = \lim_{P_f \rightarrow 0} \frac{P}{P_f} = a$$

$$T = 273,15 \lim_{P_f \rightarrow 0} \frac{P}{P_f} = 273,15 a$$

A partir de 1954 (décima conferencia de pesas y medidas) el CIPM decidió adaptar como punto fijo estándar único el punto triple del agua asignándole un valor de 273,16 K, de esta forma la temperatura de un sistema vendría dada por

$$\frac{T}{T_3} = \lim_{P_3 \rightarrow 0} \frac{P}{P_3}$$

$$T = 273,16 \lim_{P_3 \rightarrow 0} \frac{P}{P_3}$$

siendo el punto triple el de coexistencia de las 3 fases del agua: sólida, líquida y vapor. Evidentemente escogieron para el valor de la temperatura del punto triple el 273,16 para que coincida con las escalas anteriores. El termómetro de gas es muy preciso pero una medida de temperatura con él es muy laboriosa.

2.7. Termometría

Aparte del termómetro de referencia, el de gas a volumen constante, existen muy diferentes tipos de termómetros que se usan en función de muy diferentes magnitudes termométricas. Nombremos algunos de los tipos más usados:

- **Termómetros de resistencia:** usan la resistencia eléctrica como magnitud termométrica. Pueden ser de platino, cobre, níquel o tungsteno. El platino tiene la gran ventaja de tener un comportamiento prácticamente lineal con la temperatura. En general se usa la escala $R = R_0(1 + at + bt^2)$. Pueden emplearse en un gran rango de temperaturas, típicamente entre -250°C y 1200°C .

- **Termistores:** también usan la resistencia eléctrica como magnitud termométrica, pero en este caso la variación de la resistencia con la temperatura es de tipo exponencial ($R = ae^{b/t}$). La resistencia de un termistor crece con la temperatura en los de tipo PTC, y decrece en los NTC. Suelen emplearse en el rango 0-100°C y son una opción más barata que los de resistencia de platino.
- **Termopares:** usan la fuerza electromotriz que produce en ellos una diferencia de temperatura como magnitud termométrica. Se construyen soldando pares de metales diferentes. Normalmente usan escalas cuadráticas. Los hay de muy diferentes tipos:
 - Tipo K (cromel[Ni-Cr]/alumel[Ni-Al]): Tienen un rango de temperatura de -200°C a +1372°C y una sensibilidad 41 $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$ aproximadamente. Posee buena resistencia a la oxidación.
 - Tipo E (cromel/constantán [Cu-Ni]): no son magnéticos y, gracias a su sensibilidad, son ideales para el uso en bajas temperaturas. Tienen una sensibilidad de 68 $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$.
 - Tipo J (hierro/constantán): su rango de utilización es desde -270 a +1200°C. Su principal inconveniente es la rápida oxidación que sufre el hierro por encima de 550°C; y por debajo de 0°C sufre condensación de vapor de agua sobre el hierro.
 - Tipo T (cobre/constantán): ideales para mediciones entre -200 y 260°C. Resisten atmósferas húmedas, reductoras y oxidantes y son aplicables en criogenia. Tiene una sensibilidad de cerca de 43 $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$.
 - Tipo N (nicosil [Ni-Cr-Si]/nihil [Ni-Si]): es adecuado para mediciones de alta temperatura gracias a su elevada estabilidad y resistencia a la oxidación.
 - Tipo B (Pt-Rh): son adecuados para la medición de temperaturas superiores a 1800°C. Su uso está limitado a temperaturas por encima de 50°C.
 - Tipo R (Pt-Rh): adecuados para la medición de temperaturas de hasta 1300°C. Su baja sensibilidad (10 $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$) y su elevado precio le quitan atractivo.
 - Tipo S (Pt/Rh): ideales para mediciones de altas temperaturas hasta los 1300°C, pero sufre de baja sensibilidad (10 $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$) y elevado precio. Debido a su elevada estabilidad, el tipo S es utilizado para la calibración universal del punto de fusión del oro (1064,43°C).

los termopares tipo B, R y S son los más estables, pero debido a su baja sensibilidad ($10 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$) generalmente son usados para medir altas temperaturas (superiores a 300°C).

- **Pirómetros ópticos:** miden la frecuencia de la radiación de un sistema. Se usan en la industria de altos hornos.
- **Sales paramagnéticas:** usan la susceptibilidad magnética como magnitud termométrica, fundamentalmente en muy bajas temperaturas.
- **Líquido en vidrio:** de linaza, alcohol o mercurio, usan la longitud de un líquido en un capilar como magnitud termométrica. Son de sobra conocidos y usan normalmente escalas lineales.

Actualmente para usar estos termómetros se emplea La Escala Internacional de Temperatura de 1990 (EIT-90). La EIT-90 fue adoptada por el Comité Internacional de Pesas y Medidas en su reunión de 1989, de acuerdo con la invitación formulada en 1987 por la 18^a Conferencia General de Pesas y Medidas (Resolución 7). Esta Escala reemplaza a la Escala Internacional Práctica de Temperatura de 1968 (edición corregida de 1975) y a la Escala Provisional de Temperatura de 1976 entre 0,5 K y 30 K . Fundamentalmente establece las siguientes convenciones:

- **Unidades de temperatura:** La unidad de la magnitud física fundamental conocida como temperatura termodinámica, símbolo T, es el kelvin, símbolo K , definido como la fracción $1/273,16$ de la temperatura termodinámica del punto triple del agua. Debido a la forma en que se definieron las anteriores escalas de temperatura, permanece como una práctica común expresar una temperatura en términos de su diferencia respecto de $273,15 \text{ K}$, la temperatura del punto de fusión del hielo. Una temperatura termodinámica T, expresada de esta manera, se conoce como temperatura Celsius, símbolo t , definida por: $t(^{\circ}\text{C}) = T(\text{K}) - 273,15$. La unidad de la temperatura Celsius es el grado Celsius, símbolo $^{\circ}\text{C}$, que es, por definición, igual en magnitud al kelvin. Una diferencia de temperatura puede expresarse en kelvin o en grados Celsius.
- **Definiciones:** La EIT-90 comprende rangos y sub-rangos de temperatura y, en cada una de ellos, existe una definición de T90. La EIT-90 ha sido concebida de tal manera que, en toda su extensión y para toda temperatura, T90 sea numéricamente tan próxima como sea posible a la temperatura termodinámica, siguiendo las mejores estimaciones efectuadas en el momento de adopción de la escala. En comparación con

las medidas directas de la temperatura termodinámica, las medidas de T90 son fáciles, precisas y muy reproducibles.

- Entre 0,65 K y 5,0 K, la temperatura T90 se define por medio de las relaciones entre la presión de vapor de saturación y la temperatura del ^3He y del ^4He .
- Entre 3,0 K y el punto triple del neón (24,556 1 K), la temperatura T90 se define mediante el termómetro de gas de helio calibrado a tres temperaturas realizables experimentalmente y que tienen valores numéricos asignados (puntos fijos de definición), utilizando fórmulas de interpolación especificadas.
- Entre el punto triple del hidrógeno en equilibrio (13,803 3 K) y el punto de solidificación de la plata (961,78 °C), la temperatura T90 se define mediante un termómetro de resistencia de platino calibrado en series especificadas de puntos fijos de definición y utilizando fórmulas de interpolación especificadas.
- Por encima del punto de solidificación de la plata, la temperatura T90 se define a partir de un punto fijo de definición y la Ley de Radiación de Planck.

En la tabla 2.1 podemos ver un listado de los puntos fijos usados en la actualidad.

Vamos a explicar brevemente el funcionamiento de alguno de los termómetros más empleados:

- **Termómetro de resistencia de platino:** utiliza como magnitud termométrica la resistencia de un hilo largo y fino de platino, arrollado a un bastidor y encapsulado para aumentar su resistencia a golpes o alteraciones del hilo. Podemos ver la sonda de un termómetro de este tipo en la figura 2.5. La relación entre la resistencia y la temperatura se describe mediante las ecuaciones de Callendar Van Dusen, hay dos ecuaciones de Callendar van Dusen: para temperaturas $< 0^\circ\text{C}$, la resistencia RTD a una temperatura determinada es: $R_t = R_0(1 + At + Bt^2 + C(t - 100)t^3)$, para temperaturas $\geq 0^\circ\text{C}$, la resistencia RTD a una temperatura determinada es: $R_t = R_0(1 + At + Bt^2)$. Los coeficientes A , B y C son únicos para cada RTD. Los siguientes valores se aplican a los RTDs conformes a las normas IEC 60751 y ASTM E1137: $A = 3,9083 \times 10^{-3}$; $B = -5,775 \times 10^{-7}$; $C = -4,183 \times 10^{-12}$. Un termómetro para aplicaciones precisas ha de calibrarse específicamente para obtener sus propias constantes.

Punto fijo	Temperatura		Sustancia	estado
	$T_{90}(K)$	$t_{90} (^{\circ}C)$		
1	3 a 5	-270,15 a -268,15	He	V
2	13,8033	-259,3467	e-H ₂	T
3	17	-259,3467	e-H ₂ (o He)	V (o G)
4	20,3	-252,85	e-H ₂ (o He)	V (o G)
5	24,5561	-248,5939	Ne	T
6	54,3584	-218,7916	O ₂	T
7	83,8058	-189,3442	Ar	T
8	234,3156	-38,8344	Hg	T
9	273,16	0,01	H ₂ O	T
10	302,9146	29,7646	Ga	M
11	429,7485	156,5985	In	F
12	505,078	231,928	Sn	F
13	692,677	419,527	Zn	F
14	933,473	660,323	Al	F
15	1234,93	961,78	Ag	F
16	1337,33	1064,18	Au	F
17	1357,77	1084,62	Cu	F

Tabla 2.1: Puntos fijos usados en la actualidad EIT-90. Todas las sustancias, excepto el ³He son de la composición isotópica natural, e-H₂ es hidrógeno a la concentración de equilibrio de las formas moleculares orto y para . V: punto de presión de vapor; T: punto triple; G: punto del termómetro de gas; M,F: punto de fusión, punto de solidificación (temperatura, a la presión de 101 325 Pa, a la cual las fases sólida y líquida están en equilibrio).

Para realizar las mediciones se utiliza la filosofía de que, para evitar errores y calentamientos, por los cables ha de circular la menor corriente posible que permita la medida (en montajes más sofisticados con 3 y 4 cables se eliminan más efectos perjudiciales, como la resistencia añadida de cables de conexión). Se emplean dos sistemas, el primero es con un simple puente de Wheatstone, como se ve en la figura 2.6.

La idea subyacente es que se ajusta la resistencia variable R_1 para que el galvanómetro marque 0. En ese momento se verifica:

$$\epsilon_A - \epsilon_C = i_1(R_{Pt} + r_a + r_b) = \epsilon_A - \epsilon_D = i_2R_2$$

$$\epsilon_C - \epsilon_B = i_1R_1 = \epsilon_D - \epsilon_B = i_2R_3$$

- Termómetro de resistencia de platino estándar y económico.
- Tasa de deriva extremadamente baja.
- AM1950 tiene un rango de temperatura de -200°C a 500°C. AM1960 cubre un rango de -200°C a 670°C.

Accesorios opcionales: Maleta transportadora de madera complementaria



Los termómetros de resistencia de platino estándar (SPRTs) se usan para interpolar temperatura en el rango de -189.3442°C a 660.323°C en la escala internacional de temperatura de 1990 (ITS-90). Son usados generalmente como termómetros estándar o de referencia para calibrar otros termómetros y para medir la temperatura con precisión en laboratorios tanto primarios como secundarios. AM1950 y AM1960 SPRTs son las joyas de la corona en sondas de temperatura de AccuMac. Ha llevado décadas de experiencia científica y artesanía original el poder crear estos productos de gran clase global. Tienen una tasa de deriva muy baja.

Figura 2.5: La sonda de un termómetro de resistencia de Pt comercial (AccuMac)

con lo cual se obtiene

$$R_{Pt} = \frac{R_1 R_2}{R_3} - r_a - r_b$$

El error en la medida proviene fundamentalmente de la longitud de los cables que se utilizan para unir el sensor con el puente de Wheatstone. En un laboratorio este problema no suele ser importante, pero en algunas aplicaciones industriales la distancia entre el punto donde se encuentra el sensor y el puente de Wheatstone puede ser de varios cientos de metros e incluso mayor. Esto representa una resistencia añadida al sensor y, aunque los cables sean de baja resistencia, es decir de gran grosor, puede llegar a ser del mismo orden o mayor que la resistencia que presenta el propio sensor, por lo que se pueden introducir graves errores en la medida de la temperatura. En estos casos, una de las maneras de eliminar la influencia de los cables de conexión es el montaje

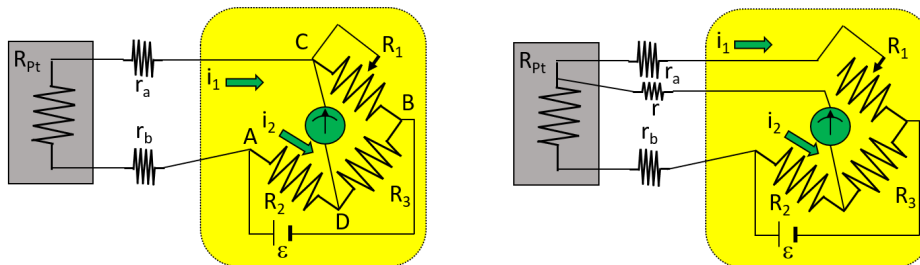


Figura 2.6: Montaje del puente de Wheatstone para sondas de resistencia de Pt con 2 cables y 3 cables

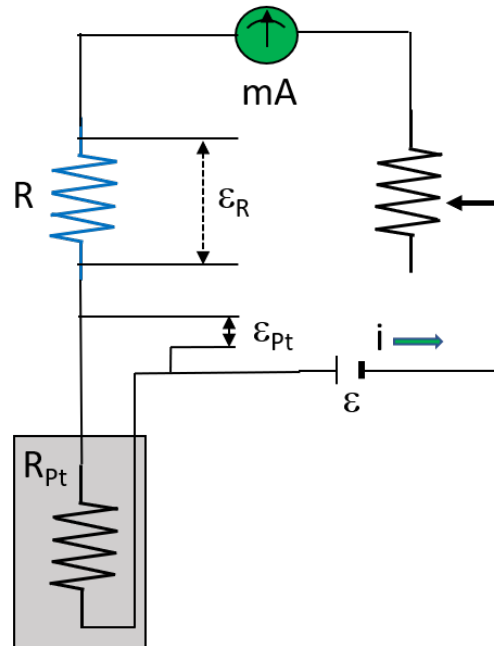


Figura 2.7: Sonda de Pt en montaje potenciométrico

de tres hilos del puente de Wheatstone que se puede ver en la figura 2.6. En este caso, si la resistencia de los cables es $r_a \approx r_b$, la resistencia quedará compensada al estar, en el circuito, a ambos lados del galvanómetro.

Una versión más barata y simple es el montaje con circuito potenciométrico que se muestra en la figura 2.7. Se trata de mantener una corriente constante que pase por la resistencia de platino a determinar, y medir la diferencia de potencial que se establece entre sus extremos. Para mantener una corriente constante basta intercalar en serie con nuestra sonda una batería, una resistencia variable y una resistencia patrón. El reostato puede modificarse de forma que la diferencia de potencial en los extremos de la resistencia patrón sea constante. Como el valor de la resistencia patrón es conocido, el valor de la resistencia de la sonda vendrá dado por la ley de Ohm:

$$i = \frac{\epsilon_R}{R} = \frac{\epsilon_{Pt}}{R_{Pt}}$$

De aquí obtenemos en valor de la resistencia de la sonda

$$R_{Pt} = R \frac{\epsilon_{Pt}}{\epsilon_R}$$

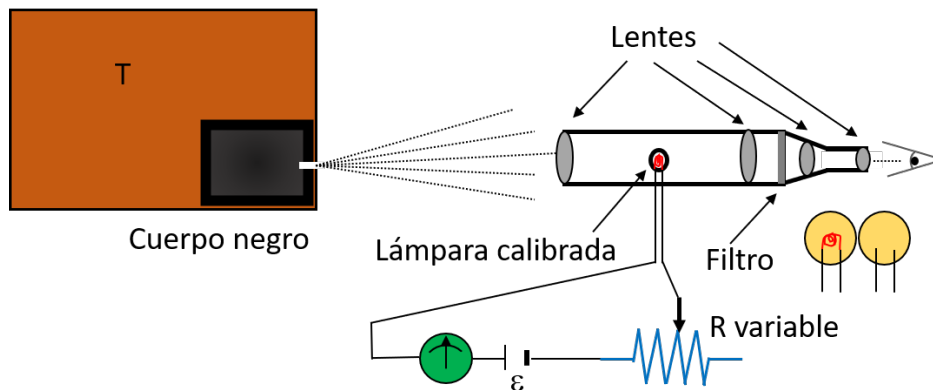


Figura 2.8: Pirómetro óptico elemental

- Termistor:** en vez de utilizar una resistencia de platino se mide la resistencia de un semiconductor. La resistencia de un termistor crece con la temperatura en los de tipo PTC, y decrece en los NTC. Los montajes experimentales son del mismo tipo que los indicados en el caso anterior, ya que sigue tratándose de medir de forma precisa una resistencia. La relación ($R = ae^{b/t}$) es la más utilizada para su calibrado.
- Pirómetro óptico:** Para la medida de temperaturas elevadas, en particular por encima del punto de fusión del oro, la magnitud termométrica utilizada es la radiación de un cuerpo negro en contacto (a la misma T) que el sistema que queremos medir. Básicamente compara la emisión de radiación de un cuerpo a temperatura T con un patrón de radiación calibrado y conocido. Como puede verse en la figura 2.8 Consta de un anteojo, una pequeña lámpara eléctrica calibrada, un filtro de vidrio y un ocular. Cuando un observador enfoca el cuerpo negro, que está en contacto térmico con el sistema cuya temperatura se pretende medir, vea el fondo iluminado y, sobre él, la sombra negra del filamento de la lámpara. Modificando el reóstato hará pasar cada vez más intensidad por el circuito, aumentando la luminosidad de la bombilla hasta que se confunda con el fondo. Calibrando el aparato con temperaturas conocidas, la medida de la intensidad corresponde directamente con la temperatura. También puede prepararse para medir voltaje en lugar de intensidades. Aparatos más modernos son los pirómetros de radiación (y pirómetros de infrarrojos). Los pirómetros de radiación se fundan en la ley de Stefan - Boltzmann y se destinan a medir elevadas temperaturas, por encima de $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$; mientras que los pirómetros ópticos se basan en la ley de distribución de la radiación térmica de Wien y con

ellos se han definido puntos por encima de 1063 °C en la Escala Internacional de Temperaturas. En la figura 2.9 podemos ver unos modelos actuales de pirómetros de radiación.

- **Termopares:** Un termopar es un transductor, formado por la unión de dos metales distintos, que produce una diferencia de potencial muy pequeña (del orden de los milivoltios) que es función de la diferencia de temperatura entre uno de los extremos denominado “punto caliente” o “unión caliente” o de “medida” y el otro llamado “punto frío” o “unión fría” o de “referencia” (efecto Seebeck). Normalmente los termopares industriales están compuestos por un tubo de acero inoxidable u otro material. En un extremo del tubo está la unión, y en el otro el terminal eléctrico de los cables, protegido dentro de una caja redonda de aluminio (cabezal), ver figura 2.10.

Los termopares se usan abundantemente en instrumentación industrial como sensores de temperatura. Son económicos, intercambiables, tienen conectores estándar y son capaces de medir un amplio rango de temperaturas. No son muy exactos, es fácil obtener errores del sistema cuando se trabaja con precisiones inferiores a un grado Celsius. Se pueden apilar en grupo, conectándolos en serie, el grupo recibe el nombre de termopila. Tanto los termopares como las termopilas son muy usados en aplicaciones de calefacción a gas.

Como ya hemos indicado, la magnitud termométrica es la diferencia de potencial generada en el sistema por una diferencia de temperatura. Para entender bien cómo funciona el termómetro tenemos que explicar primero lo que se conoce como “fenómenos termoeléctricos”: efectos cruzados entre calor y electricidad que pueden verse resumidos en la figura 2.11.



Figura 2.9: Modernos pirómetros de radiación.

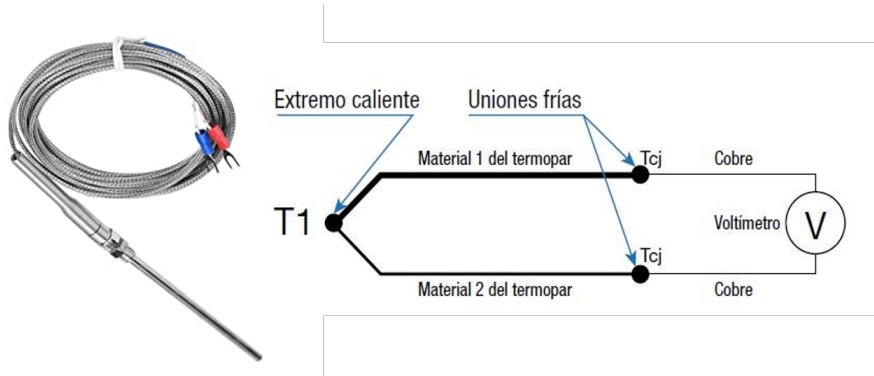


Figura 2.10: Sonda (soldadura caliente) de un termopar. A la derecha: esquema simple de funcionamiento.

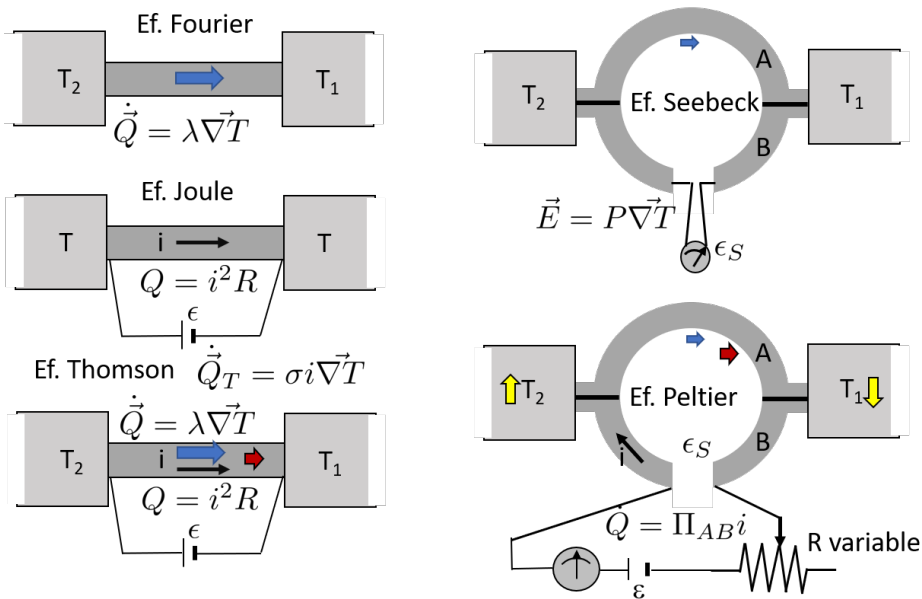


Figura 2.11: Resumen de los efectos termoeléctricos que pueden producirse en metales y soldaduras de dos metales diferentes.

- **Efecto Fourier:** Independientemente de que exista corriente eléctrica o no en un metal conductor, si dos extremos de un metal se encuentran a temperaturas diferentes va a fluir calor del foco caliente al frío. El proceso depende del gradiente de temperatura y de la conductividad térmica de los metales, que suele ser alta. Aproximadamente $\dot{Q} = \lambda \nabla T$, λ es el coeficiente Fourier del material.
- **Efecto Joule:** Si por alguna razón circula una corriente i por un metal, va a producirse un trabajo eléctrico en el sistema; si este no cambia de estado se producirá un cesión de calor dada por $Q = i^2 R$, siendo R la resistencia del metal.
- **Efecto Thomson:** En el caso de un metal sometido a un gradiente de temperatura y por el que pasa una corriente eléctrica se produce un efecto añadido a los dos anteriores (que sólo tiene explicación microscópica): vemos que se produce efecto Fourier y efecto Joule, pero se comprueba experimentalmente que el flujo de calor es superior a estos dos efectos. Ese exceso de calor añadido cuando se producen conjuntamente los efectos Fourier y Joule es el llamado efecto Thomson: $\dot{Q}_T = \sigma i \nabla T$, σ es el coeficiente Thomson del material.
- **Efecto Seebeck:** Supongamos que soldamos dos metales A y B. La densidad electrónica en los alrededores de un soldadura de este tipo está perturbada respecto a la situación estacionaria del resto del metal, tanto en la parte de A como de B. Si las dos soldaduras se encuentran a diferente temperatura, esta falta de homogeneidad térmica y la diferencia de densidad de portadores libres, induce una fuerza electromotriz y, si el circuito está cerrado, una corriente eléctrica. Si el circuito AB se abre en algún punto, aparecerá una f.e.m. inducida que llamaremos f.e.m. Seebeck. En el caso de pequeños gradientes de temperatura, el campo eléctrico inducido es proporcional al gradiente de temperatura: $\vec{E} = P_{AB} \nabla T$, donde P_{AB} es la potencia termoeléctrica del par AB. Dado que estamos trabajando con un metal donde dos extremos están a diferentes temperaturas, se va a producir simultáneamente efecto Fourier.
- **Efecto Peltier:** Como hemos visto en el apartado anterior, en las superficies de contacto entre dos metales diferentes existe una discontinuidad en la densidad de carga. Los portadores de carga llevan energía, cuando un portador salta por la superficie de contacto de un lado a otro de la soldadura ha de ganar o perder

energía (salta de una energía potencial a otra). En cada soldadura, al paso de la corriente, los portadores ceden calor o absorben calor de las soldaduras. Es un proceso reversible, si cambiamos el sentido de la corriente, la soldadura que antes se calentaba, ahora se enfría y, la que se enfriaba, ahora se calienta. Este fenómeno se denomina efecto Peltier y el flujo calorífico que se produce es proporcional a la intensidad de la corriente, $\dot{Q} = \Pi_{AB}i$, para i pequeñas.

Como podemos ver en la figura 2.11, el montaje para hacer pasar una corriente i por las soldaduras es sencillo: con la resistencia variable podemos hacerla más grande o más pequeña. Una soldadura va a calentarse y la otra se enfriará. Además de estar produciéndose efecto Peltier, como se trata de un metal con extremos a diferentes temperaturas se va a producir efecto Fourier, como pasa una intensidad i efecto Joule, por lo tanto efecto Thomson, Al estar dos soldaduras a diferentes temperaturas, se produce efecto Seebeck. Todo esto hay que tenerlo en cuenta a la hora de realizar cálculos.

Al usar los termopares en montajes experimentales hemos de tener claro que no miden temperaturas: la f.e.m Seebeck es función de la **diferencia de temperaturas** entre soldaduras, y esta f.e.m. es lo que se mide en un voltímetro. Fijémonos en la figura 2.10, donde puede verse que al conectar la sonda con el aparato de medida se generan dos uniones más de metales diferentes (normalmente con Cu). Esto equivale a funcionar en la realidad con tres soldaduras: metales de la sonda AB, y luego A-Cu y B-Cu, lo que suele llamarse la unión caliente y luego dos uniones frías. La f.e.m. es proporcional a la diferencia entre esas temperaturas. Es necesario efectuar lo que se denomina compensación de las uniones frías. En un laboratorio se suele utilizar un baño de hielo (hielo-agua en equilibrio a 1 atm) para introducir en él las uniones frías, y así calibrar bien el termopar con referencia a 0°C . No es práctico este sistema para medir temperaturas en cualquier sitio. La otra posibilidad es tener las uniones frías en algún sistema con temperatura conocida, o mejor, hacer que el aparato de medida incorpore otro termómetro (un termistor o resistencia de Pt) para tomar medidas de la temperatura de las uniones frías y, electrónicamente, compensar la medida del termopar y darla con referencia a 0°C .

Comentaremos finalmente que ninguno de estos termómetros puede resultar adecuado a muy bajas temperaturas. Con un termómetro de resistencia

de platino podríamos medir temperaturas sobre 15 K; con un termómetro de gas a volumen constante, empleando He, podríamos llegar a 5 K (punto de fusión). Por debajo de esta temperatura, la medida de la presión de equilibrio líquido-vapor del He sigue siendo un buen termómetro, pudiendo bajar hasta 2 K, donde el He aparece como He-II, superconductor y superfluido, y ya no se puede usar como termómetro. Para temperaturas más bajas se emplea como magnitud termométrica la susceptibilidad magnética de algunas sales paramagnéticas, lo cual está perfectamente adaptado al modo en que se emplean este tipo de sales para enfriamiento por desimanación adiabática.

Tema 3

Primer Principio de la Termodinámica

3.1. La Ley General de la Conservación de la Energía: Formulación Clásica del Primer Principio

El desarrollo del principio de conservación de la energía ha sido uno de los mayores logros en la evolución de la física. Vamos a recordar primeramente cómo se ha llegado al concepto actual de esta ley universal, para ello haremos un resumen histórico (se puede encontrar completo en el artículo de Jordi Solbes y Francisco Tarín en *Didáctica de les ciències experimentals i socials* N.º 22. 2008, 155-180, “Generalizando el concepto de energía y su conservación”):

- Durante el siglo XVII alcanzaron un gran desarrollo los estudios sobre choques. La acumulación de datos experimentales condujo a la creación ad hoc de una magnitud que se conservara en las colisiones elásticas. Descartes utilizó la cantidad de movimiento mientras que Leibniz y otros científicos, como Huygens y Wallis, pensaron que la *vis viva* (fuerza viva) era la magnitud que permanecía constante en el choque. De este modo aparece, por primera vez en la historia de la física, una magnitud energética definida de manera precisa que se conserva en fenómenos mecánicos.
- A partir de ese momento muy diferentes investigadores hicieron sus aportaciones. Los “Discorsi e dimostrazioni matematiche intorno a due nove science attenanti alla meccanica de i movimenti locali”, escritos

por Galileo datan de 1638. En este tratado aparece una afirmación referente al movimiento de un cuerpo que cae libremente. En el tratado de Galileo se expone el problema del martillo-pilón. Se deja caer un cuerpo sobre una estaca hundida en el suelo y Galileo se pregunta “¿no es cierto que si un bloque cae sobre una estaca desde una altura de cuatro cúbitos y la hunde en tierra, por ejemplo, cuatro dedos, si procediera de una altura de dos cúbitos, hundiría la estaca mucho menos, y se procediera de un cúbito todavía menos?”. Más adelante, Leibniz utilizaría un procedimiento semejante en la medida de la vis viva.

- Trabajos de C. Huygens, Wren y Wallis hacen aparecer explícitamente la primera formulación, aunque muy restringida, del principio de conservación de la energía: la conservación de las fuerzas vivas en los choques elásticos. Los choques inelásticos fueron analizados por J. Wallis. Al igual que Huygens, G. W. Leibniz se interesó por el problema de los choques. En 1686 apareció en el Acta Eruditorum de Leipzig una memoria en la que señalaba el incumplimiento, en ciertos casos, del principio cartesiano de la conservación de la cantidad de movimiento y propuso, un año después, que fuera sustituido por una ley más general de forma que “existiera una perfecta igualdad entre la causa completa y el efecto completo”. El principio propuesto por Leibniz era el de la conservación de las fuerzas vivas. Este principio fue aplicado por Leibniz al problema de los choques y por Huygens al estudio de los péndulos. Daniel Bernoulli construyó su *Hydrodynamica* (1738) a partir de la misma hipótesis.
- El problema de la no conservación de las fuerzas vivas fue analizado por Borda en su “Mémoire sur l’écoulement des fluides par les orifices des vases” (1766). Lazare Carnot abordó los choques inelásticos en la segunda parte de su tratado “Principes généraux de l’équilibre et du mouvement” (1803). En dichos fenómenos se produce una disminución de las fuerzas vivas, como ya era conocido desde el siglo XVII. Los estudios de Borda y Carnot tienen un especial interés porque abordan por primera vez el tratamiento cuantitativo de la pérdida de la fuerza viva en choques inelásticos o en fenómenos reducibles a ellos.
- Durante los siglos XVII y XVIII aparece, de una manera implícita, el concepto de energía potencial en Galileo, Huygens, Leibniz, Bernoulli Euler introduce en 1744 la “vis potentialis” de un cuerpo elástico cuando se deforma. Correspondería al concepto actual de energía potencial elástica. La función conocida ahora como potencial apareció en 1777 cuando Lagrange resolvió un problema relacionado con un sistema de

3.1. LA LEY GENERAL DE LA CONSERVACIÓN DE LA ENERGÍA: FORMULACIÓN CLÁSICA

partículas que se atraen mutuamente por la acción de la gravedad. A finales del siglo XVIII la conservación de la energía, en su formulación de vis viva, es una ley establecida de la mecánica. D'Alembert considera en su *Traité de Dynamique* (1743) que la conservación de las fuerzas vivas se puede deducir de las leyes de la dinámica para sistemas con ciertas restricciones. Para Lagrange, dicho principio es un corolario de las hipótesis que aparecen en su *Mécanique analytique* (1788) cuando las ligaduras son independientes del tiempo y no tienen rozamiento. Por otra parte, parece no cumplirse en ciertos fenómenos como las colisiones inelásticas o en los que se considera el rozamiento.

- Durante el siglo XVIII no se produjo ningún avance importante en la termometría. Fahrenheit definió la escala que lleva su nombre y en 1720 introdujo el termómetro de mercurio. Si en el siglo XVII tiene lugar la conceptualización de la temperatura, en el XVIII se realiza la de cantidad de calor. J. Black determinó de forma cuantitativa la cantidad de calor necesaria para que masas iguales de cuerpos diferente sufran la misma variación de temperatura. De esta manera introdujo el concepto de calor específico y la forma de determinarlo. En Francia, Lavoisier y Laplace realizaron la medida de calores específicos, latentes, de disolución, de reacción, etc.
- Los fenómenos relacionados con el calor fueron explicados en el siglo XVIII por la teoría del calórico. De acuerdo con la misma, el calórico es un fluido sutil formado por átomos indestructibles. Dicho fluido penetra en los cuerpos cuando se calientan y escapa cuando se enfrían. Lavoisier demostró, a través de medidas muy precisas, que el calórico no tenía masa, a pesar de tratarse de una sustancia. Otra propiedad central del calórico se refiere a su conservación. En 1798, Rumford comprobó de forma práctica la producción ilimitada de calor por medio del rozamiento en la perforación de tubos para cañones. Este hecho no podía ser explicado por la teoría del calórico.
- En el siglo XVIII se analizaron la radiación y la conducción, como formas de transmisión del calor. P. Prevost estableció en 1799 la idea dinámica de equilibrio de la radiación térmica de un cuerpo y W. Herschel demostró en 1801 la identidad entre los rayos infrarrojos y la radiación térmica. Este hecho supuso otro argumento en contra de la teoría del calórico. Como resumen de las aportaciones realizadas en los siglos XVII y XVIII a los fenómenos térmicos y a la naturaleza del calor, se puede citar el establecimiento de los conceptos de temperatura y de cantidad de calor. Los fenómenos en los que se producía una cantidad

inagotable de calor gracias a la realización de un trabajo mecánico no pudieron ser explicados por la teoría del calórico. Como consecuencia, se abandonó dicha teoría y se estableció la naturaleza cinética del calor.

- A mitad del siglo XIX se establece, de forma simultánea e independiente por R. Mayer, J. Joule y H. Helmholtz, el principio de conservación de la energía. La formulación de dicho principio fue un proceso complicado y largo, resultado de varias corrientes de pensamiento: la doctrina filosófica alemana llamada Naturphilosophie, la interconvertibilidad de ciertos fenómenos, el desarrollo conceptual del trabajo y la equivalencia del trabajo y el calor. El movimiento filosófico Naturphilosophie se desarrolló en Alemania a principios del siglo XIX. Se trataba de una doctrina cuyos antecedentes se remontan a Leibniz, Wolff y Kant. Los filósofos de la Naturphilosophie creían en la unidad de todos los procesos de la naturaleza, a través de un principio unificador. Schelling, uno de sus representantes, publicó en 1799 el tratado “Erster Entwurf eines Systems der Naturphilosophie” (Primer bosquejo de un sistema de filosofía de la naturaleza). En dicho tratado, el filósofo alemán indica que “no cabe duda de que una sola fuerza, en sus varias formas, está manifiesta en los fenómenos de la luz, la electricidad y así, sucesivamente”. La Naturphilosophie ejerció sobre los científicos de la época una influencia muy considerable y creó el ambiente intelectual para la búsqueda de fenómenos de transformación. A finales del siglo XVIII se conocía un número muy elevado de fenómenos relacionados con la mecánica, el calor, la luz, la electricidad, el magnetismo y las reacciones químicas. Sin embargo, los fenómenos conocidos de las diferentes ramas de la física no se relacionaban entre ellos. Esta situación comenzó a cambiar cuando, a principios del siglo XIX, se descubrieron conexiones entre varios procesos.
- En 1801 W. Herschel identificó el calor radiante con las ondas infrarrojas. Volta descubrió en 1800 que una reacción química produce electricidad. Pocos años después, Davy y Faraday identificaron el proceso contrario: la electricidad provoca reacciones químicas. Oersted realizó en 1820 su conocido experimento en el que se demuestra que una corriente eléctrica crea un campo magnético. El fenómeno inverso fue descubierto por Faraday en 1831. Los hechos anteriores, entre otros muchos, llevaron a varios científicos a la idea de conservación. Si se puede utilizar un fenómeno para producir otro, y éste puede producir el primero, ¿existirá alguna relación entre las magnitudes que caracterizan ambos fenómenos? Algunos científicos pensaron que en los fenómenos

3.1. LA LEY GENERAL DE LA CONSERVACIÓN DE LA ENERGÍA: FORMULACIÓN CLÁSICA

interconectados se debería mantener constante alguna magnitud, a pesar de los cambios. A esa magnitud la llamaron “fuerza” (en el sentido actual de energía). K.F. Mohr en 1837, M. Faraday en 1844, J. Liebig en 1844 y W. Grov en 1846, formularon, de manera independiente, un principio de conservación de la energía de tipo cualitativo. En su época no disponían de la capacidad técnica para medir la “fuerza” inicial y final de un proceso.

- Una contribución decisiva para el establecimiento de la conservación de la energía fue la introducción del concepto de trabajo. Se realizó, a principios del siglo XIX, por los ingenieros franceses que estudiaban el movimiento de las máquinas. Un antecedente del concepto de trabajo se encuentra en la *Théorie de fonctions analytiques* (1797) de Lagrange. En el “*Essai sur les machines en général*” (1782) de Lazare Carnot aparece el concepto de trabajo con el nombre de momento de actividad y fuerza viva latente.
- La introducción del trabajo en el sentido actual fue realizada por un grupo de ingenieros franceses entre los figuran H. Navier , G. Coriolis y J.-V. Poncelet. Coriolis redefine la fuerza viva como $\frac{1}{2}mv^2$ para que el trabajo sea igual a la variación de dicha fuerza. El establecimiento del concepto de trabajo fue un gran paso hacia la demostración de la equivalencia de calor y trabajo, la medida del equivalente mecánico del calor y el establecimiento del principio de conservación de la energía por Mayer, Joule y Helmholtz.
- Mayer desarrolló la idea de la equivalencia del trabajo mecánico y del calor así como de la conservación de la energía. Joule profundizó en la equivalencia del calor y el trabajo por medio de numerosos experimentos de muy diversa naturaleza. En todos ellos demostró que existe una relación constante entre el trabajo realizado y el calor producido, independientemente del fenómeno considerado o de la sustancia utilizada. En 1843 obtuvo que $1 \text{ cal} = 4,51 \text{ J}$ al medir el trabajo necesario para mover un generador eléctrico y el calor producido en una resistencia. Los resultados se publicaron en la memoria “*On the Caloric Effects of Magneto-Electricity and on the Mechanical Value of Heat*”. En dicho artículo aparece, por primera vez en los trabajos de Joule, la hipótesis sobre la conservación de la energía. Aunque Mayer y Joule establecieron la existencia de la energía como magnitud que se mantiene constante en los procesos, ninguno de ellos la formalizó matemáticamente. Helmholtz llevó a cabo esa tarea y la presentó en la memoria “*Über die Erhaltun der Kraft*” (Sobre la conservación de la fuerza)

(1847). Unos años después, Helmholtz cambió las denominaciones de “fuerza viva” y “cantidad de tensión” por los términos “energía actual” y “potencial” respectivamente, propuestos por W. J. M. Rankine. De la misma forma, creyó conveniente sustituir “conservación de la fuerza” por la propuesta de Rankine “conservación de la energía”.

- En la primera mitad del siglo XIX se descubrió que ciertos fenómenos podían agruparse en pares, de forma que resultaban interconvertibles. Por otra parte, se clarificó el concepto de trabajo mecánico y se descubrió su equivalencia con el calor. Estos hechos condujeron a la búsqueda de un elemento unificador en la gran variedad de fenómenos conocidos. De esta forma, se estableció la conservación de la energía como el elemento que proporciona unidad a la diversidad.
- Señalar que en 1824 apareció el estudio de S. Carnot “*Reflexions sur la puissance motrice du feu*” en el que se analiza el funcionamiento de las máquinas térmicas cíclicas. Carnot parte de la teoría del calórico para llegar a una expresión del rendimiento de la máquina. Según sus cálculos, el trabajo máximo realizado es función de la cantidad de calórico y de las temperaturas del foco caliente y del frío, resultado conocido como “teorema de Carnot”. El funcionamiento de la máquina es explicado por analogía con el de un molino de agua. El flujo de calor del foco caliente al frío produce un trabajo y la cantidad de calor, que pasa de uno a otro foco, se mantiene constante. W. Thomson hizo notar en 1849 una contradicción entre las afirmaciones de Carnot, confirmadas por la experimentación, y los resultados de Joule. Éste había demostrado de forma exhaustiva que la producción de trabajo implicaba una pérdida de calor, en contra de la conservación del calórico sostenida por Carnot. En el fondo, se planteaba un conflicto entre la teoría del calórico, mantenida por Carnot, y la teoría cinética del calor, sostenida por Joule. La controversia fue resuelta por R. Clausius en su artículo “*Über die bewegende Kraft der Wärme und die Gesetze, welche sich daraus für die Wärmelehre selbst ableiten lassen*” (Sobre la fuerza motriz del calor y las leyes que se deducen de ella para la enseñanza del calor) aparecido en 1850 en los *Annalen der Physik*. Clausius analiza la relación entre calor y trabajo, y su equivalencia, considerándola como la primera ley de la teoría mecánica del calor. A continuación se realiza una síntesis del teorema de Carnot y de la primera ley. Se considera correcto el resultado del teorema de Carnot y se demuestra que su negación supondría el paso de calor de un foco frío a uno caliente sin necesidad de suministrar trabajo (afirmación conocida como

3.1. LA LEY GENERAL DE LA CONSERVACIÓN DE LA ENERGÍA: FORMULACIÓN CLÁSICA

segunda ley de la Termodinámica). Sin embargo, se debe modificar la hipótesis de Carnot sobre la conservación del calor y admitir que una parte se transforma en trabajo. De esta forma, Clausius formuló la segunda ley de la “teoría mecánica del calor”. Dicha ley, junto con la equivalencia de calor y trabajo (considerada como primera ley), forman la base de la Termodinámica y su reconocimiento como ciencia, con desarrollo independiente. La importancia de la segunda ley fue reconocida por Helmholtz cuando señaló que “esta ley es una de las pocas que puede reclamar una absoluta validez independientemente de toda la diversidad de cuerpos naturales y porque revela las conexiones más sorprendentes entre las ramas más distantes de la física”. La segunda ley fue reformulada por Clausius en 1854: “el calor no puede pasar de un cuerpo caliente a otro frío sin que ocurra simultáneamente algún cambio”. A partir de dicha ley, Clausius dedujo una consecuencia sobre la conservación de una cantidad denominada valor equivalente (más tarde conocida como “entropía” y definida como el cociente entre el calor y la temperatura absoluta) en las transformaciones entre calor y trabajo: en un proceso cíclico reversible el valor equivalente se conserva y en los irreversibles aumenta.

- Independientemente de Clausius, en 1853 W. Thomson hizo una formulación de la segunda ley de la termodinámica en la que aparecía por primera vez un nuevo aspecto de la energía, diferente de su conservación o transformación. Se trataba de la degradación o disipación. Con esa denominación se entendía la imposibilidad de que un tipo de energía pudiera ser reutilizable completamente después de haberse convertido en calor. La aplicación al universo de este nuevo aspecto de la energía tuvo como consecuencia la predicción de su muerte térmica. Otra aportación notable de Thomson a la termodinámica fue el establecimiento de la escala absoluta de temperaturas. A partir de las bases establecidas por Clausius y Thomson, la termodinámica se desarrolló como una ciencia aplicada a gases, máquinas térmicas, reacciones químicas, etc. La descripción termodinámica de un sistema se basaba en la medida de variables macroscópicas como la presión, el volumen, la temperatura, etc.
- El debate pareció cerrado cuando se conoció la teoría de Poincaré sobre el tiempo recurrente. Sin embargo, Prigogine (1990) muestra la termodinámica como una ciencia básica, capaz de dar cuenta de la irreversibilidad y de la complejidad. La mecánica y la termodinámica del equilibrio y la reversibilidad se pueden considerar como aproxima-

ciones.

- En la primera mitad del siglo XIX la mecánica había alcanzado un gran desarrollo. A pesar de sus éxitos en la interpretación de fenómenos quedaba un problema por resolver. La fuerza mutua que dos cuerpos ejercen entre sí se explicaba por medio de la acción a distancia que tenía lugar de manera instantánea. Por medio del concepto de campo, se pudo explicar la acción entre dos cuerpos separados. Demostrada la realidad física del campo, se constataron sus propiedades y, entre ellas, su energía. De esta forma, se amplió la visión de la energía y de su conservación, al considerar la energía propia del campo electromagnético y su transmisión través de la radiación.
- En la obra de J. C. Maxwell sobre el campo electromagnético se puede observar con claridad el distanciamiento progresivo del modelo mecanicista. A partir de las ecuaciones de Maxwell, J. H. Poynting también determinó un principio de conservación de la energía del campo electromagnético. O. J. Lodge estableció en 1885 dos principios relacionados con la energía. La propagación del campo electromagnético libre, una de las predicciones de la teoría de Maxwell, fue confirmada experimentalmente por H. Hertz en 1887.

Como vemos, el desarrollo del principio general de conservación de la energía ha sido un tema central en el progreso de las ciencias naturales. Siempre que aparecieron violaciones a este principio fue posible encontrar nuevos términos que añadir, para restituir de esta forma su validez; así apareció la adición de la energía potencial electrostática y, más tarde, la electromagnética. Einstein añadió la energía en reposo de las masas, extendiendo el principio al dominio relativista. En 1930 Fermi postuló la existencia del neutrino con objeto de mantener el principio de conservación de energía en las reacciones nucleares.

El sentido profundo del principio de conservación de la energía se estableció gracias a E. Noether con el teorema que lleva su nombre. En él aparece la relación entre la invarianza de las ecuaciones en ciertas transformaciones y los principios de conservación. Según el **teorema de Noether**, **si las ecuaciones que determinan el comportamiento dinámico de un sistema permanecen invariables al realizar una transformación matemática, existe, para cada una de ellas, una magnitud física que se mantiene invariable con el tiempo. En concreto, la conservación de la energía aparece como consecuencia de la homogeneidad temporal, es decir, del hecho de que las leyes de la naturaleza sean invariantes en las traslaciones temporales.**

3.1. LA LEY GENERAL DE LA CONSERVACIÓN DE LA ENERGÍA: FORMULACIÓN CLÁSICA

En resumen, este principio sigue siendo uno de los más representativos, fundamentales y generales de toda la física, hilo conductor de nuevas investigaciones y creador de desafíos.

Considerando un sistema macroscópico como compuesto por muchas partículas que interactúan entre sí con fuerzas complejas, pero perfectamente definidas, a las cual es aplicable el principio de conservación de la energía, podemos dar por sentado que un sistema macroscópico posee una energía precisa y definida; sujeta, por tanto, a un principio de conservación.

En lo que respecta a la Termodinámica, la aportación a este principio es, como hemos visto en la discusión precedente, la inclusión del calor como un nuevo término a tener en cuenta en el principio general de conservación.

Como consecuencia y conclusión de todo esto podemos decir que un sistema tendrá una energía total, que llamaremos U , la cual obedece al principio de conservación de la energía, el cual debe ahora incluir el calor como una nueva forma de manifestación de esa energía.

La formulación clásica de la termodinámica presupone conocidos los conceptos de temperatura y calor.

Los fundamentos empíricos de esta formulación se encuentran en los experimentos de Joule desde 1840 a 1845. Éste demostró que el trabajo mecánico necesario para elevar la temperatura de una masa de agua en un grado era siempre el mismo; esta afirmación fue formulada por Thomson en la siguiente forma: “Cuando en virtud de unas fuentes térmicas se produce trabajo, o bien el trabajo desaparece en efectos térmicos, cantidades equivalentes de calor y trabajo aparecen o desaparecen”. Esto se conoce como principio de equivalencia. Este postulado puede ponerse de otra forma que se denomina imposibilidad del móvil perpetuo de primera especie: es imposible construir una máquina cuyo único efecto sea el suministro de una cierta cantidad de trabajo sin consumir una cantidad equivalente de calor.

Ambos resultados pueden conectarse de la siguiente forma: sea un sistema en un estado dado, el sistema experimenta un proceso de tal forma que intercambia calores y realiza trabajos y, finalmente, vuelve al estado inicial (recorre un ciclo). De acuerdo con el principio de equivalencia:

$$\sum_i Q_i = - \sum_j W_j$$

Definiendo la energía interna de un sistema como

$$\Delta U = \sum_i Q_i + \sum_j W_j$$

Entonces en nuestro ciclo

$$\Delta U = \sum_i Q_i + \sum_j W_j = 0$$

o más generalmente

$$\oint dU = 0$$

Vemos que la energía interna corresponde a una diferencial exacta. Esto quiere decir que la energía es una función de estado del sistema. Estas conclusiones constituyen la formulación matemática del primer principio dentro de la formulación clásica.

$$dU = d'Q + d'W \quad (3.1)$$

3.2. Trabajo en procesos adiabáticos

Como todos sabemos, el trabajo mecánico en un proceso entre dos estados de un sistema depende de la trayectoria. Consideremos, por ejemplo, un sistema fluido (P,V) que realiza un proceso entre un punto 1 y otro punto 3, como se ve en la figura 3.1. Pero existen dos trayectorias (I y II) diferentes para ir de 1 a 3, y por cada una de ellas el trabajo realizado es diferente. Efectuemos el cálculo:

$$W_{13}^I = - \int_1^2 P dV - \int_2^3 P dV = -P_1(V_2 - V_1) + 0 \quad (3.2)$$

$$W_{13}^{II} = - \int_1^4 P dV - \int_4^3 P dV = 0 - P_4(V_3 - V_4) = -P_4(V_2 - V_1) \quad (3.3)$$

Como $P_1 > P_4$ entonces $W_{13}^I > W_{13}^{II}$

En principio, cada trayectoria entre 1 y 3 tiene su propio trabajo. Pero existen, como se demuestra experimentalmente, toda una serie de procesos que tienen un comportamiento muy diferente. Si efectuamos procesos, entre dos puntos dados, de forma adiabática veremos que, en todos ellos, se pone en juego la misma cantidad de trabajo. En los procesos en que un sistema progresa adiabáticamente solo puede intercambiarse trabajo mecánico con el medio, son un tipo de procesos bastante particulares, pero dado que nuestros conocimientos, hasta el momento, son puramente mecánicos, este tipo de procesos es realmente el único que podemos estudiar.

Debemos de hacernos una pregunta que, a pesar de parecer obvia, más adelante tendrá mucha importancia: dado un tipo de trabajo mecánico cualquiera, ¿podemos efectuarlo adiabáticamente?. La respuesta para nuestros

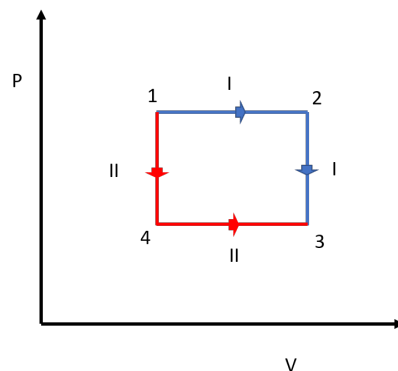


Figura 3.1: Sistema experimentando procesos del punto 1 al 3 por diferentes trayectorias.

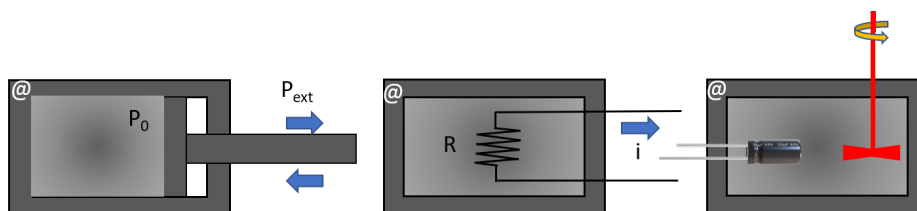


Figura 3.2: Cualquier trabajo mecánico puede hacerse de modo adiabático: algunos ejemplos.

sistemas simples cerrados es, en efecto, muy evidente. Siempre existe esa posibilidad para cualquier trabajo Xdx , basta con rodear a nuestro sistema de una camisa adiabática. Así podríamos trabajar con sistemas expansivos (P,V) con pistones adiabáticos, con trabajos eléctricos y magnéticos en sistemas aislados por paredes adiabáticas, etc...(ver ejemplos en la figura 3.2).

Pues bien, si entendemos como universal el principio de conservación de la energía formulado por la mecánica y dado que en los procesos adiabáticos sólo hay intercambio de energía mecánica, el sistema obedecerá a la ley de conservación de la energía. Esto es precisamente lo que va a postular el Primer Principio de la Termodinámica.

3.3. Primer Principio de la Termodinámica: energía interna

Los resultados de la experiencia obtenidos en nuestros laboratorios en la pregunta anterior, pueden generalizarse con la categoría de postulados universales:

El trabajo que realiza un sistema en un proceso adiabático depende exclusivamente de los estados inicial y final.

Este enunciado del Primer Principio de la Termodinámica, debido a Caratheodory, es bastante diferente de los enunciados clásicos y tiene toda una serie de ventajas:

- No hay referencia a procesos cíclicos.
- Sólo precisa nociones mecánicas.
- No aparecen conceptos sin definir como energía interna y calor.

Representemos por $\{x_i; 1 = 1 \dots n\} \equiv \{\vec{x}\}$ las coordenadas que definen el estado de un sistema (al menos una de no deformación, la t). Supongamos que ese sistema efectúa un proceso adiabático de un punto 1, con variables $\{\vec{x}_1\}$ a otro punto 2, con variables $\{\vec{x}_2\}$. La 1ª Ley establece que el trabajo entre esos puntos es independiente de la trayectoria, sólo depende de los puntos inicial y final, esto es,

$$W_{12}^{\textcircled{a}} = f(\vec{x}_1, \vec{x}_2)$$

Ahora consideremos los procesos representados en la figura 3.3. El sistema evoluciona por caminos adiabáticos en todos los casos. Consideremos el resultado final de pasar del estado 1 al estado 3 por este tipo de procesos. Por la primera trayectoria vamos de un estado 1 a otro estado 2, y luego vamos del estado 2 al estado 3. En la otra trayectoria vamos de 1 a 3 directamente. Calculando los trabajos en cada proceso

$$W_{12}^{\textcircled{a}} = f(\vec{x}_1, \vec{x}_2)$$

$$W_{23}^{\textcircled{a}} = f(\vec{x}_2, \vec{x}_3)$$

$$W_{13}^{\textcircled{a}} = f(\vec{x}_1, \vec{x}_3)$$

$$W_{13}^{\textcircled{a}} = W_{12}^{\textcircled{a}} + W_{23}^{\textcircled{a}} = f(\vec{x}_1, \vec{x}_2) + f(\vec{x}_2, \vec{x}_3)$$

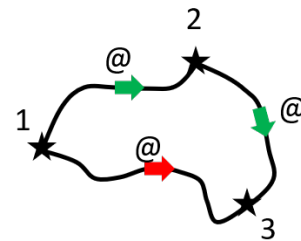


Figura 3.3: Procesos adiabáticos conectando estados.

En la suma de funciones han de cancelarse las coordenadas del punto 2, luego las coordenadas de cada estado han de estar en variables separadas; esto sólo es posible si la función f es de la forma:

$$f(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = U(\vec{x}_2) - U(\vec{x}_1)$$

esto es,

$$\Delta U_{12} = U(\vec{x}_2) - U(\vec{x}_1) = W_{12}^{\textcircled{a}}$$

la función $U(x_1, \dots, x_n)$ así definida, se denomina energía interna del sistema y su variación entre dos estados se calcula midiendo el trabajo que el sistema realiza en cualquier proceso adiabático entre esos estados. Está definida salvo por una constante aditiva. Observemos que esta definición coincide con el principio de conservación de la energía en su forma mecánica más clásica.

3.4. Calor

Consideremos de nuevo dos estados de un sistema. Primero vamos a aislar el sistema adiabáticamente y efectuar un proceso hasta el estado 2 partiendo del estado 1. Midiendo el trabajo en este proceso adiabático habremos calculado la variación de energía interna entre esos dos estados: $\Delta U_{12} = W_{12}^{\textcircled{a}}$. Hemos empleado métodos puramente mecánicos.

Si suprimimos el aislamiento adiabático en nuestro sistema podremos seguir efectuando procesos y haciéndolo evolucionar entre los estados 1 y 2, pero ahora no son adiabáticos. Los trabajos que vamos calculando por diferentes trayectorias (a,b,c,..) son todos, en principio, diferentes.

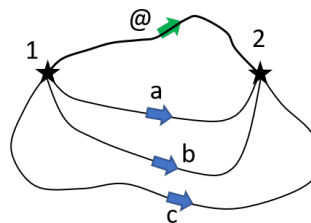


Figura 3.4: Diferentes caminos entre 1 y 2.

$$W_{12}^{\textcircled{a}} = f(\vec{x}_1, \vec{x}_2)$$

$$W_{12}^{\textcircled{a}} \neq W_{12}^a \neq W_{12}^b \neq W_{12}^c$$

En tal caso, definimos calor intercambiado por el sistema en el proceso (a) entre los estados 1 y 2 como la diferencia entre el trabajo realizado entre esos estados en un proceso adiabático y el trabajo realizado en el proceso (a). Lo mismo para cualquier trayectoria entre esos estados:

$$Q_{12}^a = W_{12}^{\textcircled{a}} - W_{12}^a$$

$$Q_{12}^b = W_{12}^{\textcircled{a}} - W_{12}^b$$

$$Q_{12}^c = W_{12}^{\textcircled{a}} - W_{12}^c$$

Vemos que ahora el calor no aparece como algo supuesto, ahora aparece perfectamente definido en términos de conceptos mecánicos. Además, el postulado de partida parece más elemental que el de la formulación clásica. Ahora que el calor ha quedado definido, permite caracterizar de otra manera los procesos adiabáticos. En efecto, como

$$\Delta U_{12} = W_{12}^{\textcircled{a}}$$

y

$$Q_{12} = W_{12}^{\textcircled{a}} - W_{12}$$

entonces en un proceso adiabático

$$Q_{12}^{\textcircled{a}} = W_{12}^{\textcircled{a}} - W_{12}^{\textcircled{a}} = 0$$

y, en todo proceso

$$\Delta U_{12} = Q_{12} + W_{12} \quad (3.4)$$

que es la conclusión principal de la Primera Ley, el nuevo principio de conservación de la energía incorporando el calor como otra forma de transferir energía, además de la ya conocida realización de trabajo. Para un proceso infinitesimal

$$dU = dQ + dW \quad (3.5)$$

Como dU es función de estado por definición, y dW no lo es, entonces dQ no es función de estado. El calor, igual que el trabajo son diferenciales inexactas, dependen de la trayectoria por la que se calculen. De otro modo, son diferenciales de Pfaff inexactas, su integral depende de la integral de línea por la que se calculen. Mientras que las magnitudes de estado (las diferenciales exactas) son propias y definen un estado del sistema, trabajo y calor son magnitudes de los procesos, se ceden y absorben en procesos, se calculan en procesos; pero jamás están definidas en un estado. Los sistemas, en un estado, tienen temperatura, presión, energía, carga, etc...pero no tienen calor ni trabajo, estas magnitudes son características de los procesos, que es donde tienen significado físico.

Desde otro punto de vista tanto dU como dW son diferenciales de Pfaff, el trabajo es $dW = \sum_i X_i dx_i$, y la dU es lo mismo que el trabajo calculado en un proceso adiabático, en cuanto a la dQ se calcula a partir de dos trabajos. Todas estas magnitudes han de ser diferenciales de Pfaff. La función U es de la forma $U \equiv U(t, x_1, \dots, x_n)$, entonces

$$dQ = dU - dW = \left(\frac{\partial U}{\partial t} \right)_{x_i} dt + \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial U}{\partial x_i} \right)_{t; x_j \neq i} dx_i - \sum_{i=1}^n X_i dx_i \quad (3.6)$$

de donde obtenemos

$$dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial t} \right)_{x_i} dt + \sum_{i=1}^n \left[\left(\frac{\partial U}{\partial x_i} \right)_{t; x_j \neq i} - X_i \right] dx_i \quad (3.7)$$

y, finalmente, vemos que dQ es una diferencial de Pfaff

$$dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial t} \right)_{x_i} dt + \sum_{i=1}^n A_i dx_i \quad (3.8)$$

En geometría diferencial, una **forma diferencial de Pfaff** de grado 1 en un abierto $\Omega \subset \mathbb{R}^n$ es un campo de formas lineales, es decir, una aplicación $\omega : \Omega \rightarrow \mathcal{L}(\mathbb{R}^n, \mathbb{R})$, donde $\mathcal{L}(\mathbb{R}^n, \mathbb{R})$ es el espacio vectorial de las aplicaciones lineales $\mathcal{L} : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$. Si el espacio vectorial $\mathcal{L}(\mathbb{R}^n, \mathbb{R})$ se considera la base dual de la base canónica de \mathbb{R}^n formada por las proyecciones $dx_j : (x_1, x_2, \dots, x_n) \rightarrow x_j$ entonces la forma diferencial ω se escribe en la forma canónica

$$\omega(\vec{x}) = \sum_{j=1}^n F_j dx_j$$

donde F_j son las funciones, definidas en Ω , que dan las coordenadas de $\omega(\vec{x})$ respecto a esta base. Si F_j son funciones continuas en Ω se dice que ω es continua. Esta definición es intrínseca, es decir, no depende de la base considerada en $\mathcal{L}(\mathbb{R}^n, \mathbb{R})$. La expresión $\omega(\vec{x}) = 0$ para la 1-forma diferencial es formalmente una **ecuación de Pfaff** en n variables.

3.5. Propiedad aditiva de la energía interna

Sean A y B dos sistemas aislados adiabáticamente. Llamaremos C al sistema compuesto. De todos los estados posibles de A y B vamos a seleccionar dos estados para A y dos estados para B tales que:

1. Del estado 1 de A podemos llegar al estado 2 mediante una transición adiabática.
2. Del estado 1 de B podemos llegar al 2 mediante una transición adiabática.
3. En el estado 1 ambos sistemas tienen la misma temperatura.
4. En el estado 2 ambos sistemas tienen la misma temperatura.

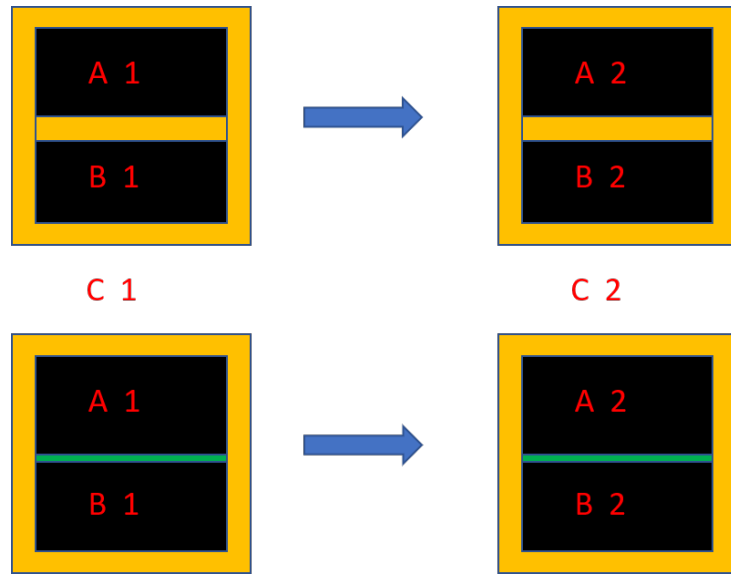


Figura 3.5: Propiedad aditiva: estados iniciales y finales.

Las dos primeras condiciones quedan garantizadas por el aislamiento adiabático de A y B.

Consideremos ahora el proceso del sistema C progresando desde 1 hasta 2 (ver la parte superior de la figura 3.5). Calculemos las variaciones de energía que tienen lugar

$$W_C^@ = W_A^@ + W_B^@ \quad (3.9)$$

Pero los trabajos adiabáticos son iguales a la variación de energía interna

$$\Delta U_C = \Delta U_A + \Delta U_B \quad (3.10)$$

Evidentemente, en este caso, sabemos que $Q_A = Q_B = Q_C = 0$. La anterior ecuación demuestra que la energía interna del sistema total es la suma de la energía interna de los dos subsistemas que lo componen. Pero esto es así de evidente porque hemos empleado dos sistemas con aislamiento adiabático. No podemos llevar esta afirmación más allá del ámbito de la mecánica: aquí la energía y el trabajo mecánico están identificados, el calor no juega ningún papel debido a las paredes adiabáticas.

Supongamos ahora que la pared de separación entre A y B es diatérmica (ver la parte inferior de la figura 3.5). En el estado 1, C está en equilibrio pues son iguales las temperaturas (condición 3), y en el estado 2 se cumple la misma condición. Los estados iniciales y finales son los mismos de antes, luego la variación de energía interna para C está calculada y es la misma de

antes ΔU_C . Como C sigue aislado adiabáticamente

$$\Delta U_C = W_C^{\textcircled{a}} = W_A + W_B \quad (3.11)$$

esto implica

$$Q_C = 0 = Q_A + Q_B \quad (3.12)$$

sumando las variaciones de energía interna de A y B

$$\Delta U_A + \Delta U_B = (Q_A + W_A) + (Q_B + W_B) = 0 + W_C^{\textcircled{a}} = \Delta U_C \quad (3.13)$$

esto es, aunque no exista pared entre los subsistemas, la energía de un sistema será la suma de las energías internas de sus partes.

Tema 4

Segundo Principio de la Termodinámica (Formulación clásica)

4.1. Procesos naturales e irreversibilidad

Comencemos el tema con una bien conocida discusión filosófica sobre el significado de la irreversibilidad en la naturaleza:

- ¿Es pensable la unidad del tiempo? ¿Es posible articular de algún modo el tiempo existencial de la filosofía y el tiempo objetivo de la física? Se trata, sin duda, de un problema epistemológico no resuelto, y apenas planteado por la filosofía. En general, la postura moderna y aun contemporánea ha consistido en explicitar el hiato y la dicotomía entre las dos ideas de temporalidad, como si se tratara de nociones distintas e irreconciliables. Autores como Hegel, Heidegger, Gadamer, Bergson, Paul Ricoeur y muchos otros, han comprendido el tiempo histórico ontológicamente, aunque también han existido posturas mecanicistas en la filosofía, como por ejemplo la de Descartes. Mi planteo consiste en afirmar que es factible indagar la articulación de “los dos tiempo”, que, aunque abordados desde dos perspectivas distintas, concuerdan en las nociones de “irreversibilidad e historicidad”. En particular, la idea agustiniana de “*extensio animi*”, aunque trasunta una concepción filosófica espiritualista e interiorista, no es contradictoria con la noción prigoginiana de “*flecha del tiempo*”, que refleja sin embargo una concepción científica naturalista e immanentista. Y no lo es porque ambas coinciden en la dirección del tiempo (o irreversibilidad), en la orientación hacia el futuro de la temporalidad. Esta coincidencia posibilita

la articulación. No se trata solamente de señalar que ambos autores coinciden en la atención prestada al tema del tiempo, sino de destacar que ambos concuerdan en la direccionalidad del tiempo. Aunque esto, obviamente, no anula las diferencias de sus respectivas posturas o concepciones. (Ibáñez, Eduardo: “Historicidad e irreversibilidad en la concepción prigoginiana y agustiniana de tiempo”, *Tópicos*, núm. 11, 2003, pp. 107-124)

Ya hemos visto las implicaciones físicas del Primer Principio de la Termodinámica, la energía en un sistema aislado es la que es: su energía interna no va a variar. El Universo es un sistema aislado, tiene la energía que tiene. Sabemos que se van a suceder procesos en el universo, y en todos se va a cumplir el principio de conservación de la energía: si un sistema intercambia calor y/o trabajo, puede cambiar su energía interna $dU = dQ + dW$. Dejando esto claro tenemos que hacernos otra pregunta para seguir adelante. Las observaciones experimentales nos muestran continuamente que los procesos transcurren en un sentido, pero no en el contrario: **¿Son posibles todos los procesos que cumplen el Primer Principio de la Termodinámica?**

Esta pregunta puede hacerse de otra manera. Caratheodory se planteaba: **dados dos estados cualesquiera, ¿puedo siempre ir adiabáticamente de uno a otro?**

La respuesta es negativa en ambos casos:

- Los objetos en un campo gravitatorio pueden perder energía cinética para transformarla en potencial y, cuando caen, pierden energía potencial para transformarla en cinética para finalmente perderla toda en elástica y energía de fricción cuando chocan con el suelo. El proceso contrario de algo que chocando con el suelo gane energía no se conoce.
- Las adiabáticas de los gases ideales dividen el plano PV en familias de curvas que no se cortan. Es imposible ir, adiabáticamente, de una de esas curvas a otro punto de otra curva de forma cuasiestática.

En ambos casos se llega de una manera natural al concepto de irreversibilidad, las cosas que ocurren en la naturaleza y, por supuesto la energía, van en un sentido pero no en el opuesto de forma espontánea. De alguna manera la evolución del Universo va en una dirección determinada, pero no en la contraria: es **la flecha del tiempo**.

No ha sido fácil admitir que todo lo que ocurre en la naturaleza es irreversible. La termodinámica va a esclarecer, en base a la 2ª Ley, este hecho. Desde el punto de vista mecánico o microscópico no resulta evidente. Todas las leyes físicas presentan simetría temporal, todo aquello que sucede en una

dirección del tiempo sucede en la contraria. Cuando pensemos en esto tengamos en cuenta que la Termodinámica estudia el comportamiento macroscópico de los sistemas del Universo: es cierto que a sus resultados se puede llegar mediante un estudio microscópico estadístico (con simetría temporal), pero al inferir el comportamiento macroscópico sólo queda una dirección posible (en el sentido estadístico de que la contraria es tan improbable que nunca se habría dado en todo el tiempo de existencia del Universo). Son las leyes del universo las que producen la irreversibilidad, la evolución en un sólo sentido.

Vamos a seguir las ideas de Zemansky para dar ejemplos de diferentes tipos de irreversibilidad:

- Irreversibilidad mecánica Externa: Existen procesos en los que el trabajo realizado sobre el sistema se convierte en energía interna, bien de una fuente térmica, bien del propio sistema. Estos procesos, que se conocen con el sobrenombre de disipativos (decimos que en ellos se “disipa” energía), presentan, como vamos a ver, una irreversibilidad que denominaremos irreversibilidad mecánica externa. Conviene señalar que esta energía degradada (disipada) por fricción puede ser interna al sistema, aunque el agente productor de la energía mecánica que se disipa sea externo. El nombre de irreversibilidad mecánica externa hace referencia al hecho de que es la energía producida por un agente mecánico externo la que se disipa. En la figura 4.1 podemos ver un sistema en contacto con un foco térmico que lo mantiene a temperatura T . Si sobre este sistema se efectúa un trabajo mecánico (agitación, eléctrico en una resistencia, de deformación elástica, etc...) durante un tiempo, dado que no puede cambiar otras variables, va a intentar subir su temperatura, pero entonces cederá cierto calor al foco que mantendrá la T constante. El resultado final es que el sistema está como estaba, no ha cambiado de estado; pero el foco ha absorbido calor. Para que el proceso fuera reversible sería necesario un sistema cuyo único resultado fuera absorber ese calor del foco, transformarlo en trabajo y dárselo al medio que lo había hecho, pero esto es imposible.
- Irreversibilidad mecánica Interna: Vemos en la figura 4.2 un sistema fluido que se expande contra el vacío; como la presión externa es cero, no realiza trabajo; como todo está aislado adiabáticamente, no hay flujo de calor; entonces no hay variación de energía interna entre los dos estados. Volver atrás no es posible: habría que hacer un trabajo para comprimirlo hasta el volumen inicial; podríamos pensar que, como en este proceso el fluido se calienta, podríamos extraer calor del sistema (justo el trabajo efectuado), y transformarlo en trabajo y devolverlo al medio, pero esto no es posible.

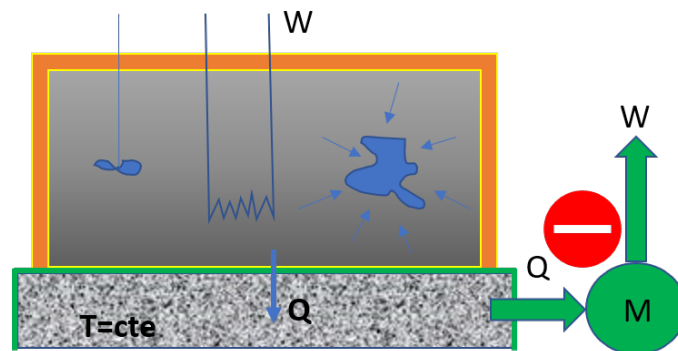


Figura 4.1: Irreversibilidad mecánica externa.

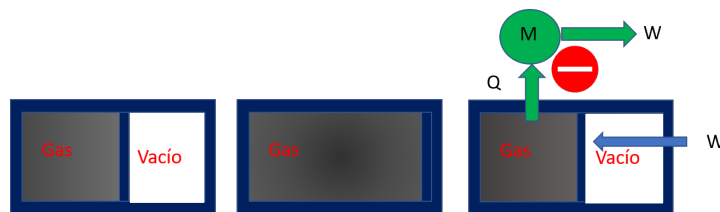


Figura 4.2: Irreversibilidad mecánica interna

- Irreversibilidad térmica Externa: Pensemos en cualquier proceso en el que cierta cantidad de calor pasa de un foco a mayor temperatura a otro a menor temperatura (ver figura 4.3). Una vez la transferencia se ha producido es imposible darle la vuelta sin un coste de trabajo del medio externo.

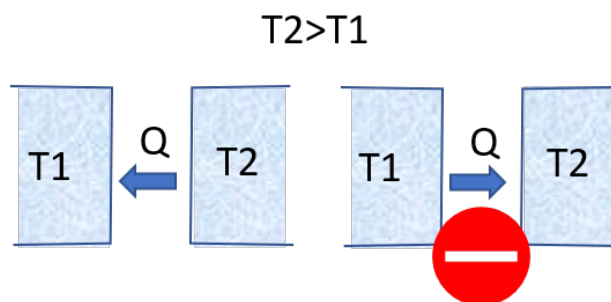


Figura 4.3: Irreversibilidad térmica externa

- Irreversibilidad térmica Interna: Supongamos dos sistemas separados por una pared adiabática en sendos estados de equilibrio. Puede tra-

tarse, por ejemplo, de dos masas de agua que se encuentran a diferentes temperatura. Eliminemos la pared adiabática (sería equivalente el cambiarla por una diatérmica), y dejemos a los sistemas evolucionar. Al final, en equilibrio, las dos masas de agua tienen la misma temperatura, el calor ha pasado del agua más caliente a la más fría. El proceso inverso es imposible; la única solución es tomar trabajo de alguna parte para enfriar un sistema y calentar el otro, pero sería el medio externo el que realizaría un trabajo (bajaría su energía interna), el proceso no es reversible.

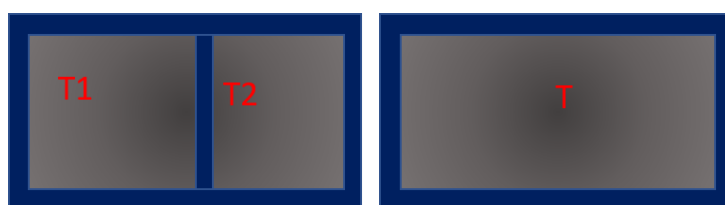


Figura 4.4: Irreversibilidad térmica interna.

- Irreversibilidad química Externa: Supongamos dos sistemas con dos tipos de partículas diferentes: A y B. Están separados por una membrana impermeable y en equilibrio, como en la figura 4.5.

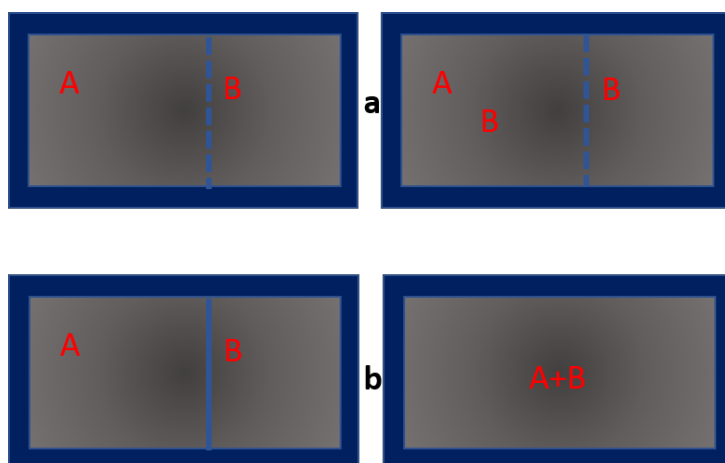


Figura 4.5: Irreversibilidad química: a) externa, b) interna.

Si la membrana que los separa se cambia por una semipermeable a B, esto es, permeable a B, pero no a A, entonces el sistema evoluciona hacia un estado final en el que las partículas de A están donde estaban, pero las de B ocupan ahora todo el recipiente. Es imposible volver atrás,

habría que ir empujando, contra la presión en el sistema, una membrana semipermeable a A desde la izquierda hacia la derecha, hasta alcanzar la otra membrana; pero este proceso necesita un trabajo externo del medio. Tampoco podemos devolvérselo al final del proceso, al no poder transformar el calor extraído de B íntegramente en trabajo.

- Irreversibilidad química Interna: De la misma forma que en el caso anterior, un simple proceso de mezcla dentro de un sistema con dos tipos de componentes se transforma en un insalvable proceso irreversible. Vamos a aprovechar este ejemplo para hacer una reflexión microscópica. Cada estado macroscópico, definido por variables macroscópicas (P,V,T,) se corresponde microscópicamente con multitud de estados posibles. En este caso se ha realizado la mezcla de dos sustancias A y B a partir del estado inicial en que A ocupaba la izquierda y B la derecha del recipiente. Ahora, después de la mezcla, tanto las partículas de A como las de B tienen acceso a todo el volumen del recipiente pero, entre las posibles configuraciones microscópicas compatibles con la macroscópica está una posibilidad en que A y B se colocan como en el estado inicial. El sentido de la irreversibilidad desde el punto de vista microscópico se basa en que la probabilidad de este estado tan curioso es tan baja que no se ha dado en toda la historia del universo.

Como conclusión final podemos decir que todos los procesos que ocurren en la naturaleza son irreversibles.

Los comienzos del segundo principio se remontan a la época de la revolución industrial, cuando la transformación de calor en fuerza motriz (trabajo) se hizo causa común universal.

El calor se entendía como un fluido material, el calórico, invisible e intangible, pero un fluido real que se transportaba por el interior de unos cuerpos a otros cuerpos; exactamente lo mismo que la energía cinética se transmite en una colisión. Al igual también que la energía cinética total, el calórico total también se conservaba.

Las ideas iniciales de Carnot: El calor absorbido de la caldera y el cedido al ambiente por una máquina térmica son iguales. El vapor es sólo un medio para transportar el calórico y la fuerza motriz se produce debido no al consumo de calórico, sino a su tránsito de un cuerpo caliente a otro frío.

Fue Mayer quién, al demostrar la equivalencia entre calor y trabajo, o con otras palabras, que trabajo y calor no son sino dos maneras diferentes de transportar energía, hizo caer la idea del calórico y consiguió implantar el principio de conservación de la energía de manera definitiva, incluyendo ya el calor como otra forma más de transportar ésta.

Las bases propiamente dichas del segundo principio las implantó Clausius. En sus primeros trabajos estableció que no puede pasar calor espontáneamente de un cuerpo frío a otro caliente. Este enunciado, salvando retoques complementarios, es ya un enunciado del segundo principio; además introdujo el principio de equivalencia de transformaciones.

Caratheodory culmina el proceso de introducción del segundo principio al plantearlo de modo diferente y claramente axiomático. La raíz de su postulado está ya en los postulados anteriores que, al ser analizados, contienen implícitamente el hecho de que el calor, diferencial inexacta, admite un factor integrante. Ahora, ayudado por la teoría de Pfaff sobre formas diferenciales, centra su postulado en el hecho de que, en cualquier sistema, siempre existe un factor integrante para la forma diferencial del calor.

4.2. Postulados de Clausius y Planck-Kelvin

Vamos a enunciar ahora el Segundo Principio de la Termodinámica. Existen dos formas equivalentes de formularlo, una debida a Clausius y otra conocida como de Planck-Kelvin:

- **Enunciado de Clausius (CL):** No es posible ningún proceso cuyo único resultado sea la transferencia de calor de un cuerpo a otro que se encuentre a temperatura superior.
- **Enunciado de Planck-Kelvin (PK):** No es posible ningún proceso cuyo único resultado sea la absorción de calor procedente de un único foco y su conversión íntegra en trabajo.

Esta última declaración también se conoce como “enunciado de la imposibilidad del móvil perpetuo de segunda especie”.

Fijémonos en que ambos enunciados hacen referencia a procesos “cuyo único resultado sea”. Esta es una característica de las versiones clásicas de la Segunda Ley. En esencia implican que, independientemente de los procesos que realicemos, el sistema ha de terminar al final como estaba al principio, ha de recorrer un ciclo. Dado que mi sistema no ha cambiado, lo que suceda será “el único resultado”. Es por esto que los enunciados de este tipo pueden representarse gráficamente mediante procesos cíclicos.

La termodinámica de Carnot, Clausius, Planck y Kelvin se representa normalmente mediante procesos cíclicos y focos caloríficos con los que el sistema intercambia calor aparte de realizar o recibir trabajo. Tales máquinas se representan esquemáticamente como en la figura 4.6.

Las máquinas térmicas difieren en su nombre y funcionamiento según el objetivo que pretenden. Los motores térmicos tienen como objetivo la

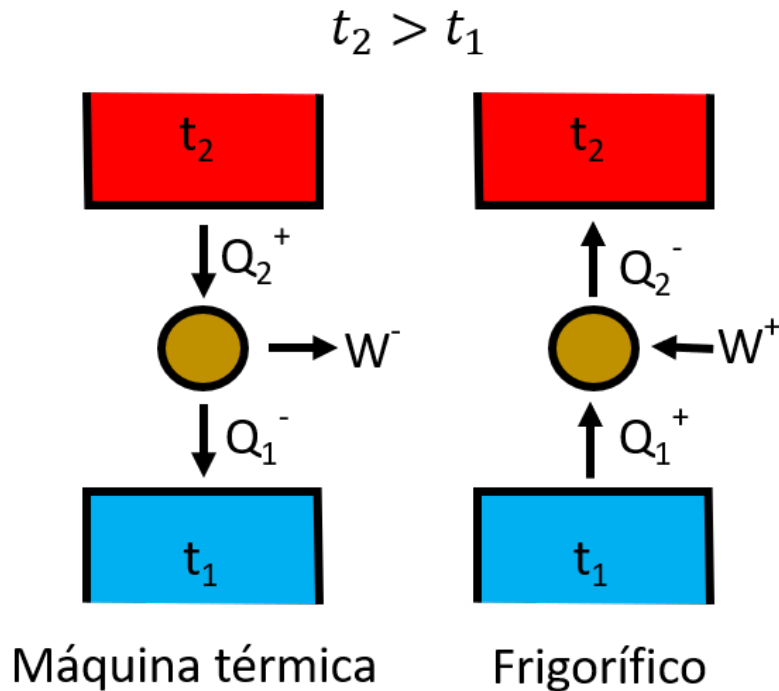


Figura 4.6: Máquinas cíclicas: motores y frigoríficos.

producción de trabajo a costa de absorber calor de un foco caliente. Las máquinas frigoríficas tienen como objetivo la extracción de calor de un foco frío a costa de consumir trabajo obtenido del medio exterior. La llamada bomba térmica es, en esencia, una máquina frigorífica cuyo objetivo es calentar un foco caliente a costa de consumir trabajo.

Estas máquinas, para que sean posibles, han de estar de acuerdo con los principios de la Termodinámica. El Primer Principio les impone las siguientes ecuaciones:

$$\Delta U = Q_1^- + Q_2^+ + W^- = 0; \text{ para un motor térmico} \quad (4.1)$$

$$\Delta U = Q_1^+ + Q_2^- + W^+ = 0 \text{ para una máquina frigorífica} \quad (4.2)$$

Pues, al recorrer un ciclo, la variación de energía interna es nula. En esencia una máquina frigorífica es un motor al que se le hace funcionar al revés: invirtiendo su funcionamiento simplemente cambian de signo las interacciones energéticas. Pero mucho cuidado: en general nunca se puede invertir el funcionamiento de una máquina cíclica. Basta con que alguno de los procesos que realiza la máquina durante su ciclo no sea reversible para que todo el ciclo se transforme en irreversible. Sólo se podrá invertir el funcionamiento

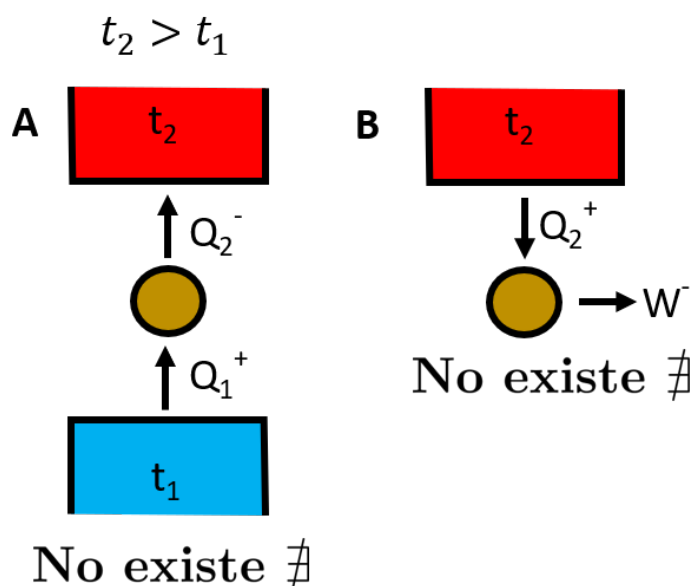


Figura 4.7: Máquinas cíclicas imposibles: (A) enunciado de Clausius; (B) enunciado de Planck-Kelvin.

de una máquina cuando expresamente sepamos, o podamos aproximarla, por una máquina cíclica reversible.

Lo que sí podemos, con fines prácticos, es ajustar como queramos una (pero sólo una) de las cantidades puestas en juego en una máquina cíclica. Podemos obtener el trabajo que queramos haciendo que la máquina recorra más o menos ciclos, que funcione con más o menos sustancia de trabajo. Lo mismo respecto de cualquiera de los calores que intercambia con los focos. Pero una vez fijada una cantidad, las demás son las propias de esa máquina. Cualquier modificación modifica todas las cantidades a la vez. El poder ajustar una de ellas nos va a ser muy útil en el futuro.

Los postulados del Segundo Principio también se pueden expresar de esta manera gráfica. En la figura 4.7 podemos ver la máquina cíclica que el enunciado de Clausius sostiene que es imposible (A), y la máquina térmica que Planck y Kelvin declaran imposible (B).

Nos queda por demostrar la equivalencia de ambos enunciados del Segundo Principio. Para hacerlo vamos a empezar por **negar el postulado de Clausius**. Si el postulado CL es falso puedo realizar el montaje que se describe en la figura 4.8: la primera máquina cíclica es la negación de CL, y la segunda es una máquina térmica normal. Vamos a regular la segunda máquina para que ceda al foco frío el mismo calor que la otra máquina absorbe: $Q_1^+ = -Q_1'^-$.

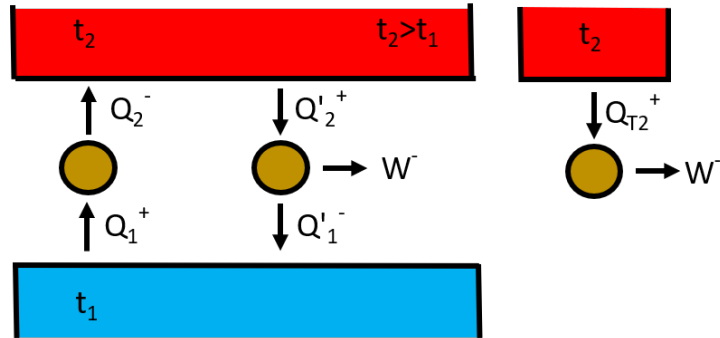


Figura 4.8: Negamos CL y llegamos a la negación de PK

Las ecuaciones que, según el Primer Principio, han de verificar ambas máquinas cíclicas son:

$$Q_1^+ + Q_2^- = 0 \quad (4.3)$$

$$Q_1'^- + Q_2'^+ + W^- = 0 \quad (4.4)$$

recordando que $Q_1^+ = -Q_1'^-$, vamos a acoplar (sumar) las dos máquinas y ver cuál es el resultado:

$$Q_2^- + Q_2'^+ + W^- = 0 \quad (4.5)$$

Llamemos $Q_{T2} = Q_2^- + Q_2'^+$ al intercambio total de calor con el foco caliente a t_2 . En principio, podríamos dudar de qué signo tiene, pero la condición (Primer principio)

$$Q_{T2} + W^- = 0 \quad (4.6)$$

exige que sea positivo, luego la máquina resultante que hemos construido $Q_{T2} + W^- = 0$ y que puede verse en la figura 4.8 es una clara violación del enunciado de PK. Hemos demostrado entonces que el enunciado de PK implica el enunciado de CL.

Para demostrar la equivalencia tenemos que demostrar la implicación en sentido contrario. Vamos a **negar el enunciado de Planck-Kelvin**. Si el postulado PK es falso puedo realizar el montaje que se describe en la figura 4.9: la primera máquina cíclica es la negación de PK, tomo calor de un sólo foco y lo transformo íntegramente en trabajo; la segunda es una máquina frigorífica normal. Vamos a regular la segunda máquina para que funcione con la misma cantidad de trabajo que la otra produce: $W'^+ = -W^-$.

Las ecuaciones que, según el Primer Principio, han de verificar ambas

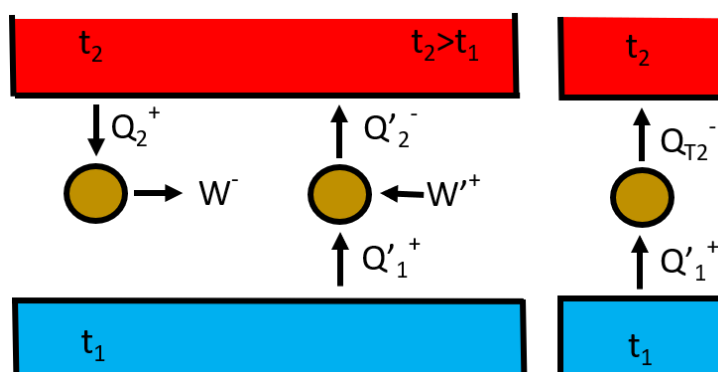


Figura 4.9: Negando PK terminamos por negar el postulado de CL.

máquinas cíclicas son:

$$Q_2^+ + W^- = 0 \quad (4.7)$$

$$Q_1'^+ + Q_2'^- + W'^+ = 0 \quad (4.8)$$

recordando que $W'^+ = -W^-$, vamos a acoplar (sumar) las dos máquinas y ver cuál es el resultado:

$$Q_1'^+ + Q_2^+ + Q_2'^- = 0 \quad (4.9)$$

Llamemos $Q_{T2} = Q_2^+ + Q_2'^-$ al intercambio total de calor con el foco caliente a t_2 . En principio, podríamos dudar de qué signo tiene, pero la condición (Primer principio)

$$Q_1'^+ + Q_{T2} = 0 \quad (4.10)$$

exige que sea negativo, luego la máquina resultante que hemos construido $Q_1'^+ + Q_{T2} = 0$ y que puede verse en la figura 4.9 es una clara violación del enunciado de CL. Hemos demostrado entonces que el enunciado de CL implica el enunciado de PK.

Como hemos demostrado la implicación en ambas direcciones podemos concluir que **los dos enunciados son equivalentes CL \Leftrightarrow PK.**

4.3. Teorema de Carnot

De entre todas las máquinas térmicas que funcionen entre dos focos dados, la que funcione de modo reversible es la que tiene mayor rendimiento, y este rendimiento es el mismo para todas las reversibles.

Este teorema, clave en Termodinámica, es una consecuencia directa de la Segundo Ley. Aunque es bastante evidente, vamos a repasar qué se entiende por rendimiento de una máquina térmica. El criterio general es claro, un rendimiento es el cociente entre lo que quiero obtener y lo que me ha costado.

En la figura 4.6 podíamos ver un motor térmico (objetivo producir trabajo) y un refrigerador (objetivo enfriar el foco frío), vamos ahora a definir **rendimiento de un motor térmico** como

$$\eta = -\frac{W^-}{Q_2^+} \quad (4.11)$$

el signo menos nos asegura valores positivos. Observemos que, en esta máquina, el primer principio exige que $Q_1^- + Q_2^+ + W^- = 0$, luego el trabajo es $-W^- = W^+ = Q_1^- + Q_2^+$, como la 2ª Ley exige que Q_1^- no puede ser nulo, el valor del trabajo nunca llegará a Q_2^+ , η nunca llegará al valor máximo de 1. Si es una máquina que simplemente pasa calor de un foco caliente a uno frío, pero no es capaz de producir trabajo, su rendimiento es cero. Resumiendo $0 \leq \eta < 1$. Puede ser del 0% y nunca llega al 100%.

Volvamos a la figura 4.6 y fijémonos en el frigorífico. Dado que su finalidad es absorber del foco frío toda la energía que pueda, definimos la **eficiencia de una máquina frigorífica** como

$$\epsilon = \frac{Q_1^+}{W^+} \quad (4.12)$$

En el límite inferior no hay problema en ser tan ineficaces con nuestra máquina que no consigamos tomar calor del foco frío, $Q_1^+ = 0$, a pesar de hacer un trabajo que transformamos íntegramente en calor; es el caso de $\epsilon = 0$. Por otro lado, la 2ª Ley impide que el trabajo sea nulo, aunque no dice nada de lo pequeño que pueda ser (por ahora), por lo tanto los límites de la eficiencia son: $0 \leq \epsilon < \infty$.

Similar a este caso es de la **bomba de calor**: un frigorífico usado para calentar el foco caliente. Su eficiencia se define como:

$$\epsilon = -\frac{Q_2^-}{W^+} \quad (4.13)$$

En el límite inferior, esta bomba transforma el trabajo que se le da íntegramente en calor, pero no consigue extraer nada del foco frío ($Q_1^+ = 0$), entonces $\epsilon = 1$, por el otro lado puedo ser tan eficiente como consiga medios para extraer energía del foco frío. Los límites para esta eficiencia son $1 \leq \epsilon < \infty$.

Vamos ahora a demostrar el Teorema de Carnot y comprender por qué se trata de una consecuencia directa del Segundo Principio. Imaginemos dos

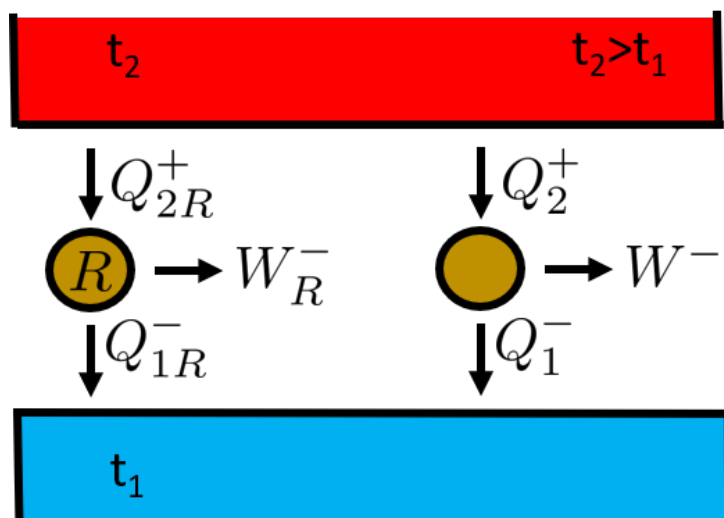


Figura 4.10: Conjunto de dos máquinas térmicas, la de la izquierda es reversible, la de la derecha no lo sabemos.

máquinas térmicas: dos motores térmicos, uno es reversible pero el otro... no lo sé: puede serlo o no. En la figura 4.10 podemos ver estas dos máquinas: la marcada con R es la reversible. Vamos a ajustar las máquinas para que produzcan el mismo trabajo $W_R^- = W^-$. La demostración también puede hacerse ajustando para que los calores con el foco frío sean iguales, o los calores con el foco caliente; en todos los casos sale lo mismo. En este caso hemos igualado los trabajos. Como la máquina de la izquierda es reversible, pues vamos a darle la vuelta: la hacemos funcionar a la inversa como máquina frigorífica, esto podemos verlos en la figura 4.11

Vamos ahora a ver cual es la máquina final que hemos obtenido con estas dos máquinas. La 1ª Ley impone para las máquinas cíclicas:

$$Q_{1R}^+ + Q_{2R}^- + W_R^+ = 0 \quad (4.14)$$

$$Q_1^- + Q_2^+ + W^- = 0 \quad (4.15)$$

que acopladas resultan

$$[Q_{1R}^+ + Q_1^-] + [Q_{2R}^- + Q_2^+] = 0 \quad (4.16)$$

No hay trabajo, sólo intercambio de calor con los focos. En principio, podríamos no saber el signo de los calores intercambiados con los focos frío y caliente, el Primer Principio sólo nos dice que tienen signo contrario: suman cero. Aparte de la solución trivial $0 + 0 = 0$ (las dos máquinas funcionan

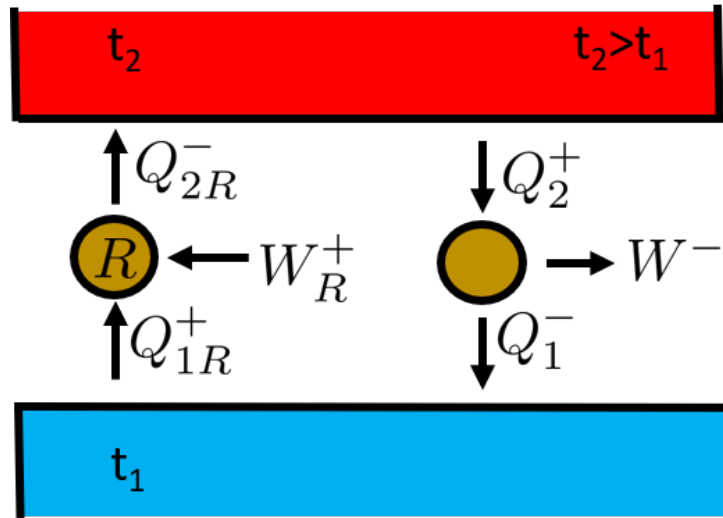


Figura 4.11: Hemos invertido la máquina reversible.

igual, son ambas reversibles), sólo hay dos posibilidades:

$$[Q_{1R}^+ + Q_1^-]^+ + [Q_{2R}^- + Q_2^+]^- = 0 \quad (4.17)$$

$$[Q_{1R}^+ + Q_1^-]^- + [Q_{2R}^- + Q_2^+]^+ = 0 \quad (4.18)$$

Pero fijémonos en el significado de la ecuación 4.17: se toma calor del foco frío y se cede al foco caliente. Esto contradice el Segundo principio de la Termodinámica, no puede ser la solución. La 2ª Ley nos dice que la solución es la ecuación 4.18. Esta solución podemos verla en la figura 4.12. Sólo nos queda estudiar qué consecuencias tiene todo esto. De la ecuación 4.18 se deduce que

$$[Q_{1R}^+ + Q_1^-]^- \leq 0 \quad (4.19)$$

$$[Q_{2R}^- + Q_2^+]^+ \geq 0 \quad (4.20)$$

La solución que nos indican los iguales es la solución trivial en que las dos máquinas son reversibles, en este caso la máquina resultante no hace nada, los calores intercambiados son nulos. En cualquier caso, las expresiones anteriores implican

$$Q_{1R}^+ \leq Q_1^+ \quad (4.21)$$

$$Q_{2R}^- \leq Q_2^- \quad (4.22)$$

Vamos ahora a comparar los rendimientos de las dos máquinas

$$\eta_R = -\frac{W_R^-}{Q_{2R}^+}; \quad \eta = -\frac{-W^-}{Q_2^+}$$

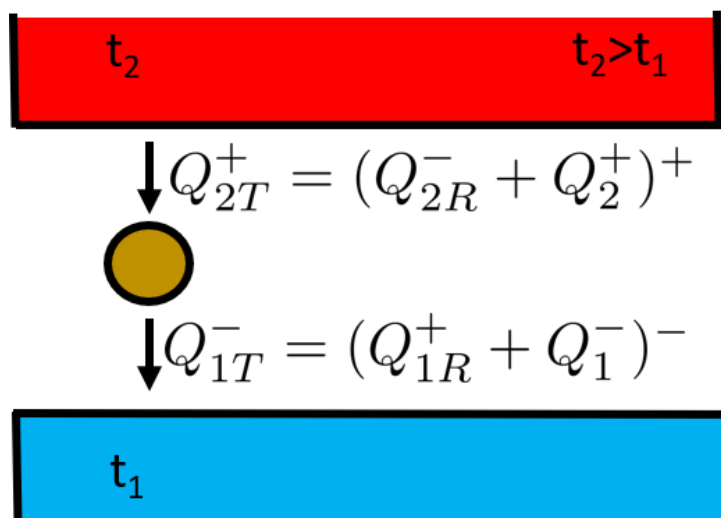


Figura 4.12: Acoplamiento final de las máquinas: es la única solución permitida por la 2ª Ley.

Haciendo el cociente (recordemos que los trabajos son iguales y la relación 4.22 entre calores):

$$\frac{\eta_R}{\eta} = \frac{Q_2^+}{Q_{2R}^+} \geq 1 \quad (4.23)$$

finalmente

$$\eta_R \geq \eta \quad (4.24)$$

como queríamos demostrar.

Aprovechando que estamos hablando de Carnot y de máquinas cíclicas vamos a recordar lo que es un ciclo de Carnot: en esencia es un proceso cíclico prototipo entre 2 focos a temperaturas t_1 y t_2 , originalmente se diseñó para un gas, pero puede producirse con cualquier material. Consta específicamente de dos isotermas y dos adiabáticas como puede verse en la figura 4.13 en un diagrama (P,V).

- Desde el punto 1 al 2 el sistema evoluciona adiabáticamente, no intercambia calor, pero efectúa trabajo, como el volumen disminuye deducimos que el medio hace trabajo sobre el sistema, es positivo.
- Desde el punto 2 al 3 el sistema evoluciona a temperatura constante, realiza un trabajo (negativo) aumentando su volumen y absorbe calor en el proceso a la temperatura t_2 .

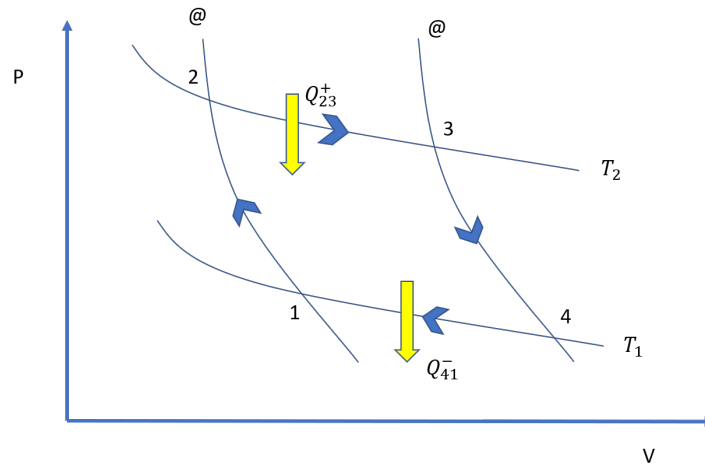


Figura 4.13: Diagrama de un ciclo de Carnot en coordenadas PV.

- Desde el punto 3 al 4 el sistema vuelve a evolucionar adiabáticamente aumentando su volumen, realizando trabajo. No hay intercambio calorífico.
- Entre 4 y 1 el sistema progresa por la isoterma t_1 , recibiendo trabajo y cediendo calor al foco frío.

El sentido en que lo hemos recorrido es el adecuado para que funcione como un motor térmico: los procesos con trabajo superior realizan trabajo negativo. El trabajo total es justamente el área del ciclo en esta representación P-V. Si el ciclo es reversible podríamos recorrerlo en sentido contrario, todas las magnitudes serían las mismas cambiadas de signo, y funcionaría como un frigorífico. El trabajo total realizado, el calor total intercambiado, la variación de energía interna y el rendimiento están dados por

$$W_T^- = W_{12}^+ + W_{23}^- + W_{34}^- + W_{41}^+ \quad (4.25)$$

$$Q_T^+ = Q_{23}^+ + Q_{41}^- \quad (4.26)$$

$$\Delta U = Q_{41}^- + Q_{23}^+ + W_T^- = 0 \quad (4.27)$$

$$\eta = -\frac{W_T^-}{Q_{23}^+} \quad (4.28)$$

El ciclo de Carnot puede representarse en otros diagramas, como el t-S, donde el área del ciclo es el flujo neto de calor. Este tipo de representaciones (figura 4.14) no estará a nuestro alcance hasta el final del tema.

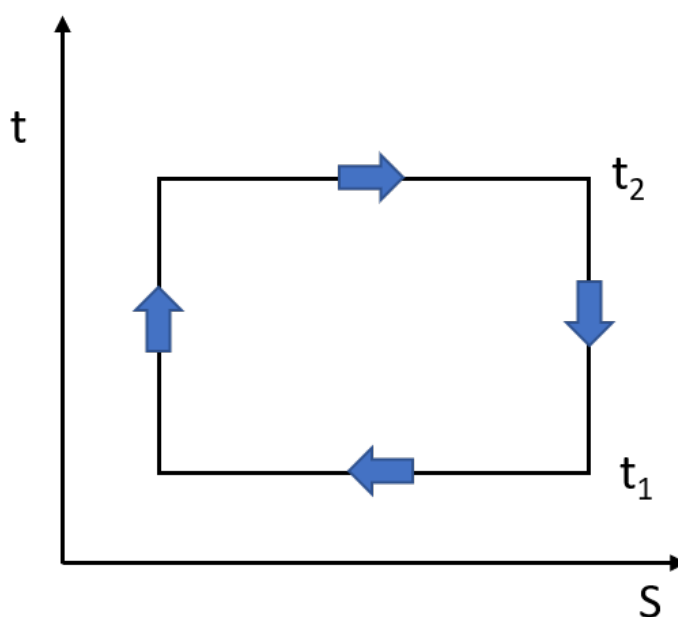


Figura 4.14: Diagrama t-S del ciclo de Carnot.

4.4. Temperatura absoluta

En la pregunta anterior hemos demostrado como de la 2^a Ley surge el Teorema de Carnot: **De entre todas las máquinas térmicas que funcionen entre dos focos dados, la que funcione de modo reversible es la que tiene mayor rendimiento, y este rendimiento es el mismo para todas las reversibles.** Thomson partió de este enunciado y demostró que puede definirse una temperatura absoluta universal que no depende de las propiedades de ninguna sustancia: la Temperatura Termodinámica. Para medirla usó la escala Kelvin de temperaturas.

Repitamos: El rendimiento de las máquinas reversibles sólo depende de las temperaturas de los focos, es el mismo para todas las máquinas reversibles del universo que trabajen entre los mismos focos. No depende de la sustancia de trabajo... ni de cómo sean los ciclos, de qué tipo de máquina sea... Las conclusiones que obtengamos son universales, son una consecuencia de las leyes del universo, no dependen de ninguna sustancia ni máquina en particular. Son absolutas. Thomson demostró que el teorema de Carnot puede emplearse para definir la escala termodinámica de temperaturas o temperatura absoluta.

Todo se basa en la expresión tan simple que ya conocemos sobre el rendi-

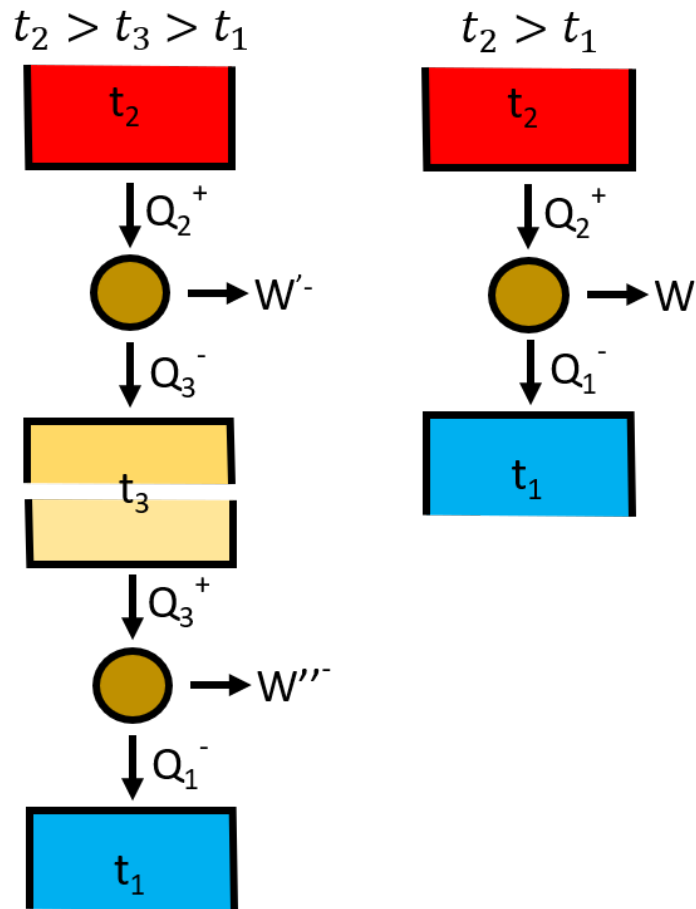


Figura 4.15: Izquierda: dos máquinas térmicas trabajando con tres focos. Derecha: máquina resultante de acoplamiento.

miento de una máquina reversible trabajando entre dos focos, sólo depende de las temperaturas de los focos:

$$\eta_R \equiv \eta_R(t_1, t_2) \quad (4.29)$$

Juguemos un poco con esta dependencia. Supongamos dos motores térmicos **reversibles** que trabajan entre dos focos térmicos: el primero entre el foco caliente t_2 y frío t_3 , el segundo toma calor a t_3 y lo cede al foco frío a t_1 . El calor que se cede y absorbe del foco a t_3 es el mismo: Q_3 (va a ser el acoplamiento para las dos máquinas). El montaje así descrito puede verse en la parte izquierda de la figura 4.15. En el lado derecho podemos ver la máquina equivalente, donde $W^- = W'^- + W''^-$, y el foco a t_3 ha desaparecido.

Las dos máquina iniciales tienen un rendimiento dado por

$$\eta_{23} \equiv \eta_{23}(t_2, t_3) \quad (4.30)$$

$$\eta_{31} \equiv \eta_{31}(t_3, t_1) \quad (4.31)$$

Pero estas dos máquinas implican la existencia de la tercera (su acoplamiento), es decir, estas dos expresiones han de implicar que el rendimiento

$$\eta_{21} \equiv \eta_{21}(t_2, t_1) \quad (4.32)$$

Pero, en principio, no está claro como sucede esto. Vamos a ver si podemos expresar los rendimientos en función de magnitudes que podamos combinar fácilmente para obtener resultados.

En primer lugar voy a intentar expresar los rendimientos en función de calores, únicamente los calores; para ello despejo el trabajo y sustituyo. En las dos máquina se cumple

$$\begin{aligned} Q_2^+ + Q_3^- + W'^- &= 0; \quad W'^+ = Q_2^+ + Q_3^- \\ Q_3^+ + Q_1^- + W''^- &= 0; \quad W''^+ = Q_3^+ + Q_1^- \end{aligned}$$

entonces

$$\eta_{23} = -\frac{W'^-}{Q_2^+} = 1 - \frac{Q_3^-}{Q_2^+} \quad (4.33)$$

$$\eta_{31} = -\frac{W''^-}{Q_3^+} = 1 - \frac{Q_1^-}{Q_3^+} \quad (4.34)$$

y, teniendo en cuenta las ecuaciones 4.30 y 4.31, encontramos que

$$\eta_{23} \equiv \eta_{23}(t_2, t_3); \rightarrow \frac{Q_3^-}{Q_2^+} = F(t_2, t_3) \quad (4.35)$$

$$\eta_{31} \equiv \eta_{31}(t_3, t_1); \rightarrow \frac{Q_1^-}{Q_3^+} = F(t_3, t_1) \quad (4.36)$$

y estas dos expresiones han de implicar:

$$\eta_{21} \equiv \eta_{21}(t_2, t_1); \rightarrow \frac{Q_1^-}{Q_2^+} = F(t_2, t_1) \quad (4.37)$$

ahora si están claras las cuentas

$$F(t_2, t_1) = \frac{Q_1^-}{Q_2^+} = \frac{Q_1^- Q_3^+}{Q_3^+ Q_2^+} = F(t_2, t_3) F(t_3, t_1) \quad (4.38)$$

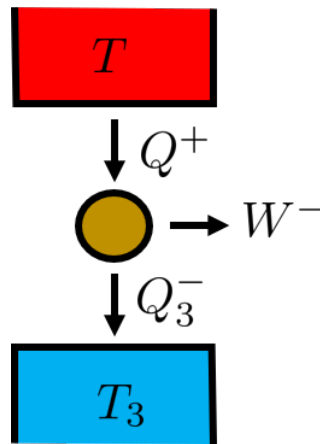


Figura 4.16: Midiendo una temperatura T con un termómetro “motor térmico reversible”.

La función F ha de ser de la misma forma que el cociente de Q , para que se eliminen en la multiplicación, las temperaturas han de estar en variables separadas:

$$F(t_2, t_1) = \frac{Q_1^+}{Q_2^+} = \frac{\phi(T_1)}{\phi(T_2)} \quad (4.39)$$

Sea una escala lineal $\phi(T) = aT$, entonces

$$\frac{Q_1^+}{Q_2^+} = \frac{T_1}{T_2} \quad (4.40)$$

Sólo nos hace falta un valor numérico para dar un origen a la escala.

Kelvin fue el que propuso utilizar las máquinas térmicas como termómetros, por lo cual la Temperatura Termodinámica o absoluta se medirá en Kelvin. Desde la norma 7PTS de 1968 se asignó una temperatura absoluta al punto triple del agua de 273,16 K, Por lo tanto, para medir cualquier temperatura se construye la máquina térmica reversible que podemos ver en la figura 4.16 El motor térmico trabaja entre dos focos, el foco caliente es, en este caso, el sistema cuya temperatura queremos determinar (T). El foco frío es un sistema donde se ha preparado el punto triple de agua, al cual se le asigna $T_3 = 273,16$ K. Se hace funcionar la máquina y se miden los calores intercambiados con los focos (Q y Q_3). Si la temperatura a determinar fuera inferior a T_3 sólo quiere decir que hay que intercambiar focos, de lo contrario la máquina no funciona.

Da igual qué máquina se use (mientras sea reversible, todas se comportan igual), da igual qué sustancia sea la que recorra el ciclo, da igual de qué tipo sean o cuántos ciclos se recorran. Esta medida no depende de ninguna

sustancia ni máquina en particular, sólo depende de que siga siendo cierta la 2ª Ley. Sólo depende de las propiedades de nuestro universo. Es una temperatura absoluta: la Temperatura Termodinámica.

Con esos calores que hemos medido obtenemos

$$T = T_3 \frac{Q^+}{Q_3^+} = 273,16 \frac{Q^+}{Q_3^+} \quad (4.41)$$

Esta temperatura y en esta escala es la única que vamos a emplear a partir de este momento.

4.5. Teorema de Clausius: Entropía

Acabamos de ver cómo un enunciado tan sencillo como el de la 2ª Ley nos ha permitido definir la Temperatura Termodinámica T . Pero esto es la mitad del camino. Vamos a seguir profundizando en las consecuencias del Segundo Principio.

Vamos a considerar un sistema que realiza un ciclo cualquiera, como el representado, a modo de ejemplo, en la figura 4.17 en un diagrama P-V (sería lo mismo con cualquier fuerza-desplazamiento, $X - x$).

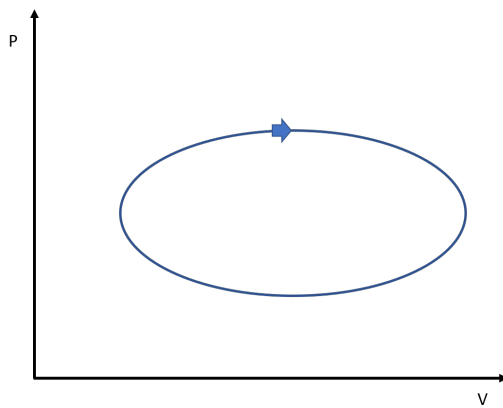


Figura 4.17: Un sistema que recorre un ciclo general.

Este ciclo no tiene por qué ser reversible, es un ciclo cualquiera de un sistema cualquiera. Vamos a hacer un intento de ir sustituyéndolo (en la medida de lo posible) por uno o varios ciclos de Carnot reversibles. En nuestro ejemplo trabajamos con un sistema fluido con P-V, entonces recurrimos a nuestro ciclo de Carnot en P-V que ya conocemos bien. En un caso general, en un diagrama $X - x$, trabajaremos con el ciclo de Carnot reversible que corresponda, pero todo el razonamiento será el mismo.

En la figura 4.18 podemos ver como hemos construido un ciclo de Carnot sobre nuestro ciclo general: dos isotermas y dos adiabáticas. Cuando llegamos al punto (a) el arco del ciclo que va hasta el punto (e) puede sustituirse por el recorrido sobre el ciclo de Carnot (a)-(b)-(c)-(d)-(e) [trozo de adiabática(ab), isoterma(bcd) y trozo adiabática(de)]. Para que realmente podamos decir que este nuevo recorrido se parece al original, la construcción la hacemos con la condición de que el área de la zona (abca) sea la misma que el área de la zona (cdec), de esta forma el área bajo el arco del ciclo (a-e) tiene el mismo valor que el área bajo el ciclo de Carnot (abcde). Esto quiere decir que ambos recorridos realizan el mismo trabajo. Entre el punto (a) y (e) hay una variación de energía interna $\Delta U_{ae} = W_{ae} + Q_{ae}$, que no depende de la trayectoria, y como el trabajo que hacemos es el mismo por los dos lados, luego el calor también va a ser el mismo por el ciclo real y por el tramo de Carnot.

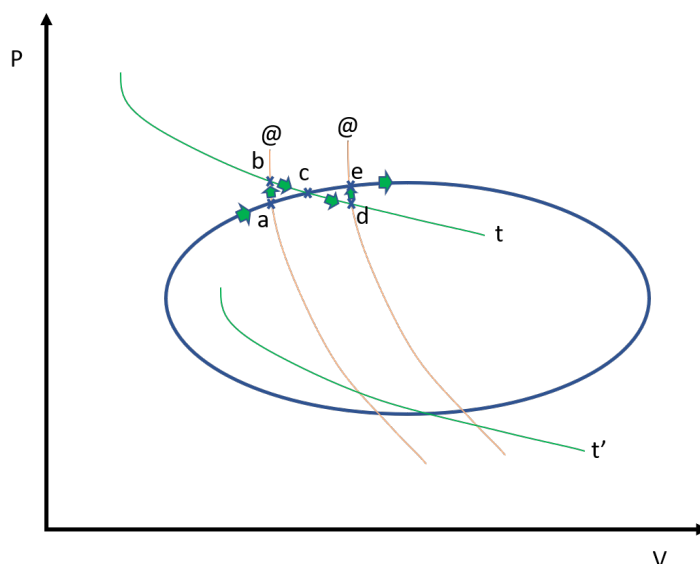


Figura 4.18: Sustituyendo un tramo de ciclo por un tramo de ciclo de Carnot. Se hace el mismo trabajo en cada trozo sustituido.

Nuestra aproximación al ciclo general, a pesar de ir en dientes de sierra, va reproduciendo fielmente las magnitudes del ciclo real. Hemos examinado lo que sucede sobre la isoterma superior t , pero sobre la inferior t' está pasando exactamente lo mismo: el trozo de ciclo de Carnot hace el mismo trabajo e intercambia el mismo calor que el arco de ciclo real que sustituye.

Pero, atención, nuestro ciclo de Carnot es reversible; sabemos muy bien la relación que existe entre calores intercambiados y temperaturas en un ciclo

reversible. Veamos la figura 4.19, y recordemos el resultado de la pregunta anterior

$$\frac{Q_i}{Q'_i} = \frac{T_i}{T'_i} \quad (4.42)$$

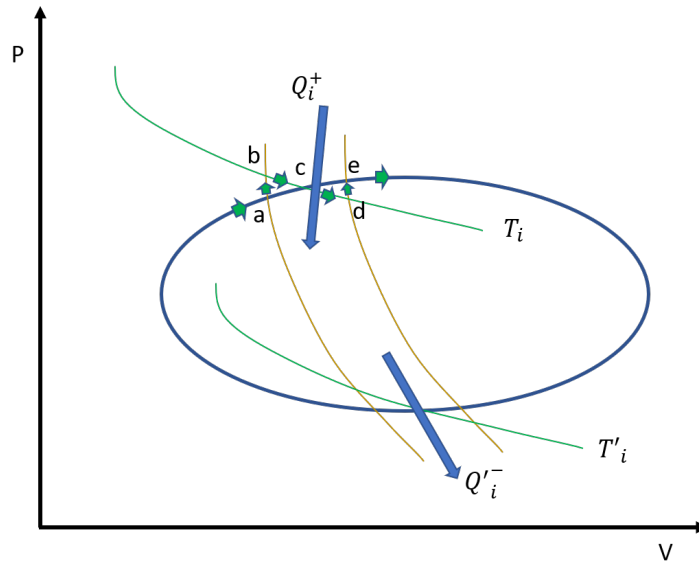


Figura 4.19: Calores y temperaturas en el ciclo de Carnot reversible.

Que podemos poner como

$$\frac{Q_i^+}{T_i} + \frac{Q_i^-}{T'_i} = 0 \quad (4.43)$$

Expresión válida para los dos calores y dos temperaturas de todo ciclo de Carnot reversible. Cada calor está con el signo que le toca en esta expresión.

Vamos a seguir haciendo lo mismo en todo el ciclo arbitrario que queremos reconstruir con ciclos de Carnot, pero reproduciendo mejor la curva de ciclo. Emplearemos n ciclos de Carnot (aquí pongo un ejemplo con 6 en la figura 4.20, el que quiera hacerlo mejor que ponga más). Vamos a expresar los resultados suponiendo que hemos empleado n ciclos de Carnot. Para cada ciclo se cumple la ecuación 4.43; si tienes n ciclos sólo hay que sumar todos los pares de sumandos que dan cero y seguirán dando cero:

$$\sum_{i=1}^n \left[\frac{Q_i^+}{T_i} + \frac{Q_i^-}{T'_i} \right] = 0 \quad (4.44)$$

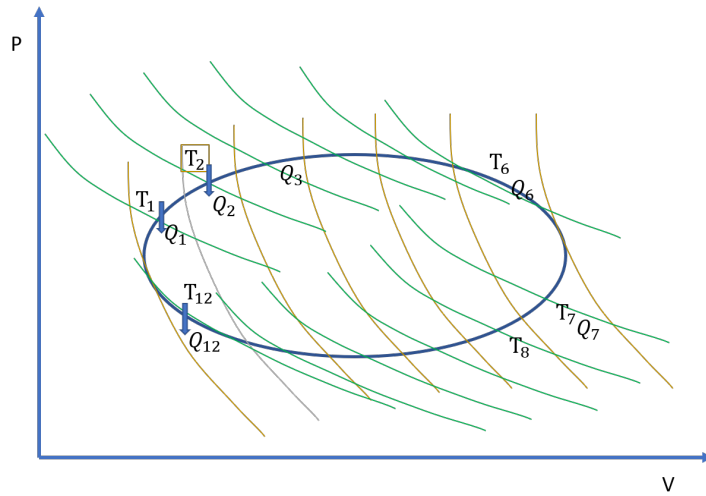


Figura 4.20: Aproximamos el ciclo general con ciclos de Carnot.

Podemos seguir aumentando el número n de ciclos de Carnot que empleamos para simular el ciclo real. Para escribir la ecuación anterior de manera más simple, vamos a efectuar el cambio de notación que puede verse en la figura 4.20. Todas las temperaturas y calores numerados de forma continua (los cocientes de Q/T siguen anulándose por pares), ahora escribimos nuestro resultado para el ciclo de Carnot reversible como:

$$\sum_{i=1}^{2n} \frac{Q_i}{T_i} = 0 \quad (4.45)$$

Cada Q se introduce con sus signo. Si en lugar de dividir el ciclo inicial en un número finito de adiabáticas, lo hacemos en un número infinito pasando al límite ($n \rightarrow \infty$), entonces **reproducimos exactamente el ciclo real con nuestros ciclos de Carnot reversibles infinitamente pequeños**. Ahora obtenemos

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0 \quad (4.46)$$

Nota importante: reproducimos el ciclo real y sus magnitudes globales, cierto, pero la cantidad que integramos en 4.46 sólo da cero si la integral se realiza por un camino reversible; todo se basa en las propiedades del ciclo de Carnot reversible. Si no es reversible no se cumple 4.43, y todo es mentira. La integral de línea cerrada 4.46 se ha de efectuar por una trayectoria reversible, en otro caso no da cero.

$$\oint_{rev} \frac{dQ}{T} = 0 \quad (4.47)$$

En resumen, la expresión 4.47 es válida para todo ciclo, pues todo ciclo admite el proceso de sustitución por ciclos de Carnot que nos lleva a este resultado. Esto quiere decir que, aunque la dQ no es una diferencial exacta, dQ/T sí es una diferencial exacta y merece una definición especial. Sea S la entropía, nueva diferencial exacta (Clausius, 1865)

$$dS = \left(\frac{dQ}{T} \right)_{rev} \quad (4.48)$$

Vemos como el recíproco de la temperatura absoluta es un factor integrante de la diferencial inexacta del calor. De acuerdo con la definición, la entropía queda definida salvo por una constante aditiva, esto es, en principio no podemos conocer valores absolutos de entropía sino solamente variaciones entre estados. Se desprende también que en todo proceso adiabático cuasiestático, donde $dQ = 0$, entonces $dS = 0$ y es isoentrópico.

Ahora la 1ª Ley puede escribirse, para procesos cuasiestáticos: $dU = TdS + Xdx$, ya que $dQ = TdS$. Ya hemos llegado a una expresión para el calor similar a la de todos los trabajos: una magnitud intensiva (T) con un diferencial extensiva (S). Igual que cuando hay diferencias de presión o potencial químico se produce flujo de volumen o de partículas, cuando hay diferencia de temperaturas se produce flujo de entropía (equivalentemente de calor). Cuidado con todo esto, adiabático e isoentrópico sólo son sinónimos si los procesos son cuasiestáticos.

La entropía que acabamos de definir es aditiva en sistemas en equilibrio térmico (i.e. en equilibrio). Si un sistema está compuesto por dos subsistemas 1 y 2 en equilibrio térmico (temperatura común T), la energía interna total será $\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2$; pero el trabajo total ha de ser $W = W_1 + W_2$, esto implica que el flujo total de calor es $Q = Q_1 + Q_2$, entonces

$$\Delta S = \int \frac{dQ}{T} = \int \frac{dQ_1}{T} + \int \frac{dQ_2}{T} = \Delta S_1 + \Delta S_2$$

4.6. Desigualdad de Clausius: el principio de aumento de entropía

En este tema vamos a tratar los aspectos no cuasiestáticos del 2º Principio de la Termodinámica, que conducen al llamado principio de aumento de entropía. Como vamos a partir de la 2ª Ley para demostrarlo, vemos que no se trata de un principio, sino de un teorema. Otros autores lo enuncian de partida como un principio, el 2º Principio, y de aquí sacan las conclusiones a las que nosotros hemos llegado en las preguntas previas. Se trata de una elección didáctica.

Siguiendo la formulación clásica, los aspectos no cuasiestáticos se pueden estudiar a partir de la parte no cuasiestática del teorema de Carnot. Recordemos que este teorema establece que, de todas las máquinas térmicas que trabajan entre dos focos, la que lo haga de forma reversible es la que tiene el mayor rendimiento; y todas las reversibles tienen el mismo rendimiento. Ahora nos interesa mucho la parte de la desigualdad que dice “el mayor rendimiento”, la igualdad es para las reversibles y esas ya están estudiadas. En definitiva

$$\eta_R \geq \eta \quad (4.49)$$

Y recordemos que

$$\eta_R = -\frac{W_R^-}{Q_{2R}^+} = 1 - \frac{Q_{1R}^+}{Q_{2R}^+} \quad (4.50)$$

$$\eta = -\frac{W^-}{Q_2^+} = 1 - \frac{Q_1^+}{Q_2^+} \quad (4.51)$$

luego

$$1 - \frac{Q_{1R}^+}{Q_{2R}^+} \geq 1 - \frac{Q_1^+}{Q_2^+} \quad (4.52)$$

$$\frac{Q_{1R}^+}{Q_{2R}^+} \leq \frac{Q_1^+}{Q_2^+} \quad (4.53)$$

y, de acuerdo con la definición de temperatura termodinámica:

$$\frac{Q_{1R}^+}{Q_{2R}^+} = \frac{T_1}{T_2} \quad (4.54)$$

$$\frac{T_1}{T_2} \leq \frac{Q_1^+}{Q_2^+} \quad (4.55)$$

entonces

$$\frac{Q_2^+}{T_2} \leq \frac{Q_1^+}{T_1}$$

finalmente

$$\frac{Q_1^-}{T_1} + \frac{Q_2^+}{T_2} \leq 0 \quad (4.56)$$

El igual corresponde al caso reversible; era un resultado ya obtenido como se recordará de la ecuación 4.43, y está de acuerdo con la definición de temperatura termodinámica.

Vamos a seguir ahora el mismo razonamiento que el empleado para demostrar el teorema de Clausius. Vamos a imaginar un ciclo general en las

variables que sean, y lo vamos a sustituir por ciclos de Carnot que den el mismo resultado energético. Todo es lo mismo, pero ahora, a estos ciclos de Carnot, **no les vamos a imponer la condición de que sean reversibles**. Entonces, para cada ciclo de Carnot con que cubrimos nuestro ciclo general, se cumple la ecuación 4.56, pero la igualdad es para el caso reversible y la desigualdad en un caso general.

Cubriendo nuestro ciclo con n ciclos de Carnot encontraremos que

$$\sum_{i=1}^{2n} \frac{Q_i}{T_i} \leq 0 \quad (4.57)$$

y, finalmente, haciendo $n \rightarrow \infty$, recubrimos perfectamente el ciclo y encontramos

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0 \quad (4.58)$$

que es la llamada **desigualdad de Clausius**. Otra vez aparece el signo igual para el ciclo reversible, lo cual permite definir entropía. Ahora vemos claro cómo la entropía está definida para una integral reversible.

Hay que tener cuidado con esta desigualdad pues dQ no puede interpretarse siempre como el calor diferencial transferido entre dos puntos de equilibrio próximos infinitamente, pues los procesos irreversibles no son una secuencia de estados de equilibrio. Además, la temperatura T y las demás fuerzas X que aparecerían en el desarrollo de la integral, tendrían que referirse a la T y las X del medio en el cual está el sistema, y no a las de este último que, en general, no están definidas. En otras palabras, la integral anterior en un ciclo reversible va a dar cero, y si pretendemos hacer esa integral en un ciclo no reversible va a ser bastante problemático hacerlo, y si lo conseguimos va a dar un número negativo.

Consideremos ahora una transformación desde un estado A otro B de forma irreversible, seguida de otra desde B a A reversible. El proceso en conjunto es un ciclo irreversible y por lo tanto podemos escribir

$$\oint_{AiBrA} \frac{dQ}{T} = \int_{Ai}^B \frac{dQ}{T} + \int_{Br}^A \frac{dQ}{T} = \int_{Ai}^B \frac{dQ}{T} - \int_{Ar}^B \frac{dQ}{T} \leq 0 \quad (4.59)$$

pero sabemos que

$$\Delta S_{AB} = \int_{Ar}^B \frac{dQ}{T} \quad (4.60)$$

entonces

$$\int_{Ai}^B \frac{dQ}{T} - \Delta S_{AB} \leq 0 \quad (4.61)$$

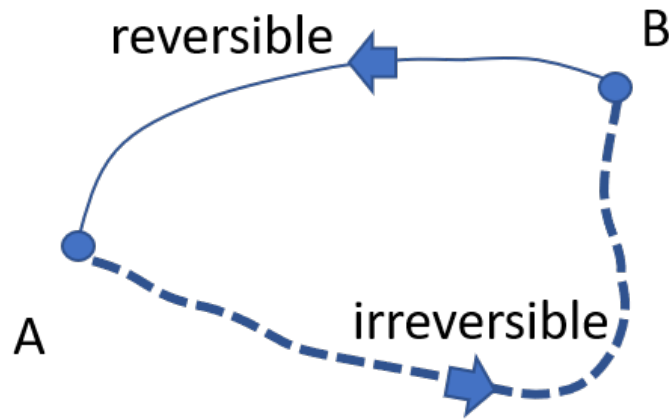


Figura 4.21: Ciclo irreversible.

y finalmente

$$\Delta S_{AB} \geq \int_{A_i}^B \frac{dQ}{T} \quad (4.62)$$

que es la relación más general que podemos encontrar de la entropía con los procesos irreversibles. La integral de dQ/T por un proceso no reversible, si la podemos calcular, no vale la variación de entropía entre esos puntos, da un valor inferior.

Existe un caso particular muy interesante: se trata del caso de un sistema adiabáticamente aislado. En este caso particular de **un sistema evolucionando adiabáticamente** obtenemos (al ser $dQ=0$)

$$(\Delta S)_{@} \geq 0 \quad (4.63)$$

que es el conocido **principio de aumento de entropía: la entropía de un sistema evolucionando de forma adiabática sólo puede crecer**, la igualdad es únicamente si el sistema experimenta procesos reversibles, que sabemos que no existen en la naturaleza. Supongamos un sistema aislado adiabáticamente. Sabemos que si está en un estado de equilibrio y modificamos alguna de sus ligaduras (cambiamos su volumen, o su presión, o su carga, cambiamos algo que hasta el momento haya sido constante) va a evolucionar hasta que encuentra otro estado de equilibrio compatible con las nuevas ligaduras. Pero en este proceso sabemos que la entropía sólo ha podido crecer y crecer de forma continua, se detiene en el estado de equilibrio, ha alcanzado su valor máximo para las ligaduras del sistema. Si pudiera cambiar a otro estado con entropía mayor significa que no estaba en un estado de equilibrio, la flecha hacia mayor entropía es la evolución espontánea de todos los

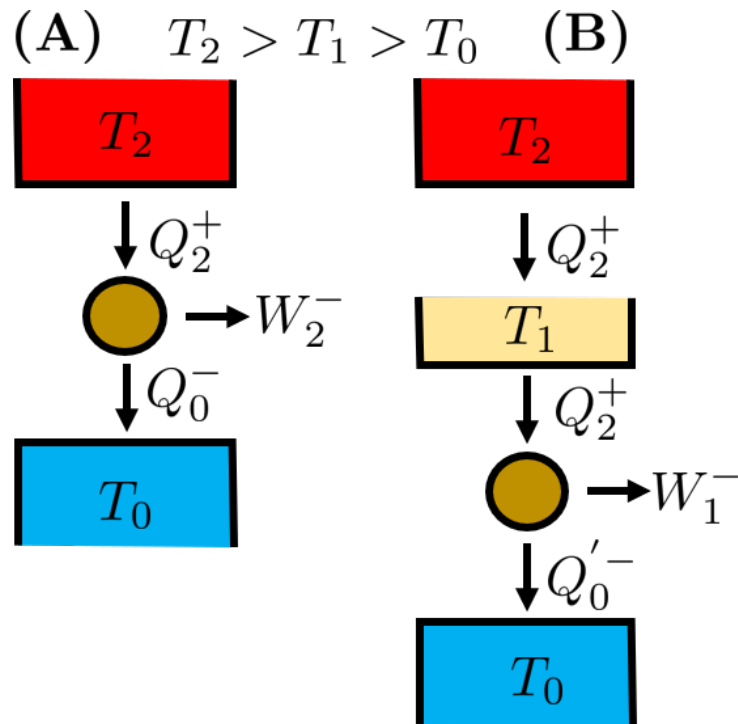


Figura 4.22: Experimento: hacemos trabajo con un calor Q , pero tomado de diferentes temperaturas.

procesos en los sistemas aislados adiabáticamente, y cuando se llega a ese máximo, el sistema está en equilibrio y permanece en él indefinidamente. Es lo que Clausius llamó “muerte térmica del Universo”, pues el Universo es un sistema aislado adiabáticamente.

4.7. Degradación de la energía

Vamos a realizar un experimento interesante: sea T_0 la temperatura más fría disponible, y T_1 y T_2 dos focos a temperaturas más elevadas, tales que $T_2 > T_1 > T_0$. Vamos a calcular el trabajo máximo obtenible a partir de la absorción de un calor Q^+ de un foco, primero lo tomaremos del foco a temperatura más alta, T_2 , y luego probaremos extrayendo esa misma cantidad de calor del foco a T_1 ; finalmente compararemos los dos resultados.

En la figura 4.22 A podemos ver el primer montaje a calcular: es una máquina térmica funcionando entre dos focos y que toma un calor Q_2^+ del foco caliente, tenemos que calcular el trabajo máximo que podemos realizar con el foco frío a T_0 . Para calcularlo tenemos las dos ecuaciones clásicas: una

de la 1ª Ley y la otra de la 2ª Ley: Primer Principio:

$$Q_0^- + Q_2^+ + W_2^- = 0$$

la notación W_2^- hace referencia a que es el trabajo que podemos hacer usando el foco a T_2 .

Segundo principio: $\Delta S \geq 0$, y la ΔS es la suma de la variación de entropía de los focos y de la máquina. La máquina recorre un ciclo, luego su variación de entropía es nula. Los focos operan a $T = cte$, luego el cálculo de la entropía es trivial $\Delta S = Q/T$ nos queda

$$\Delta S = \Delta S_{f_2} + \Delta S_{f_1} = \frac{Q_2^-}{T_2} + \frac{Q_0^+}{T_0} \geq 0$$

Fijémonos en el signo de los calores. Estamos calculando la variación de entropía de los focos, y los calores se refieren a los focos; tienen el signo contrario a la máquina térmica. Ya tenemos las ecuaciones que queríamos, ahora eliminemos la cantidad Q_0 que no interesa en nuestro cálculo:

$$\begin{aligned} Q_0^+ &= Q_2^+ + W_2^- \\ \frac{Q_2^-}{T_2} + \frac{Q_2^+ + W_2^-}{T_0} &\geq 0 \end{aligned}$$

Despejamos el trabajo:

$$\frac{W_2^-}{T_0} \geq \frac{Q_2^+}{T_2} - \frac{Q_2^+}{T_0} = Q_2^+ \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_0} \right)$$

finalmente

$$W_2^+ \leq Q_2^+ \left[1 - \frac{T_0}{T_2} \right] \quad (4.64)$$

donde ya sabemos que el igual corresponde al proceso reversible con variación de entropía cero y, por tanto, es el trabajo máximo que podemos hacer.

$$W_{2max}^+ = Q_2^+ \left[1 - \frac{T_0}{T_2} \right] \quad (4.65)$$

Ahora vamos a calcular la máquina descrita en la figura 4.22 B. El calor Q_2 no lo tomamos del foco a T_2 , se lo cedemos a un foco a temperatura inferior T_1 , y es aquí donde hacemos funcionar la máquina, pero tomando el mismo calor de antes. La única diferencia es la temperatura del foco del que tomamos el calor. Dado que el procedimiento es el mismo de antes, el resultado para el trabajo será

$$W_{1max}^+ = Q_2^+ \left[1 - \frac{T_0}{T_1} \right] \quad (4.66)$$

Sólo cambia la temperatura del foco caliente. Vamos a calcular la diferencia de trabajo entre un método y otro.

$$W_{2max}^+ - W_{1max}^+ = Q_2^+ \left[1 - \frac{T_0}{T_2} \right] - Q_2^+ \left[1 - \frac{T_0}{T_1} \right] \quad (4.67)$$

$$W_{2max}^+ - W_{1max}^+ = Q_2^+ T_0 \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right] > 0 \quad (4.68)$$

en efecto $W_{2max}^+ > W_{1max}^+$. Esto quiere decir que cuanto menor temperatura sea la temperatura del foco caliente, menos calor puedo transformar en trabajo. Con la misma energía hago menos trabajo si la tomo de una temperatura inferior; es en este sentido en el que se habla de degradación de la energía: cuando una cierta cantidad de calor pasa de un sistema a otro a temperatura más baja, la energía es la misma, pero la cantidad de trabajo que puedo producir es inferior.

¿Cuánto trabajo hemos perdido por tomar el calor de T_1 en lugar de hacerlo de T_2 ?, pues hemos perdido justamente la diferencia de trabajos indicada en la ecuación 4.68. ¿Tiene esto alguna relación con la entropía?, evidentemente sí. El calor pasa continuamente de los cuerpos a más temperatura a los de menos temperatura. Es un proceso espontáneo que sucede conforme pasa el tiempo, la flecha temporal; nunca al contrario. La energía se va degradando continuamente, cada vez podremos hacer menos trabajo con la misma cantidad de calor. La irreversibilidad está en la base del proceso; el crecimiento de la entropía lo impulsa.

Razonemos otra vez: la diferencia entre los dos motores es que la cantidad de calor Q_2^+ con que funcionan pasó, en la segunda máquina, de estar en el foco a T_2 al foco a T_1 . Este simple proceso es irreversible: de T_2 a T_1 es espontáneo, al revés no se produce. Veamos el cambio de entropía en este proceso:

$$\Delta S = \frac{Q_2^-}{T_2} + \frac{Q_2^+}{T_1} = Q_2^+ \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right] > 0$$

así de simple, uno cede y el otro absorbe la misma cantidad de energía. El resultado final es positivo al ser $T_2 > T_1$. Comparemos esta expresión con la ecuación del trabajo perdido en la ecuación 4.68.

$$W_{2max}^+ - W_{1max}^+ = T_0 \Delta S$$

El aumento de entropía ΔS en el proceso de pasar calor a temperatura más baja de forma irreversible genera una degradación de la energía de $T_0 \Delta S$. Esta cantidad es justo el trabajo que ya no puedes producir con ese calor. Este principio de degradación de la energía fue formulado por primera vez por Kelvin.

4.8. Principio de aumento de entropía: aplicaciones técnicas

Es interesante, desde el punto de vista técnico, calcular qué trabajo máximo o rendimiento máximo podemos conseguir a partir de las máquinas térmicas, bien se trate de motores o de frigoríficos. Evidentemente, sabemos ya que los valores máximos corresponden a la máquina que funciona de manera reversible, estas marcan un límite máximo para el trabajo que producen o, en el caso de los frigoríficos, un mínimo de trabajo necesario para funcionar.

En la figura 4.23 podemos ver de nuevo los esquemas del motor y frigorífico sobre los que vamos a calcular. En el caso del motor recordemos las dos ecuaciones básicas:

$$Q_1^- + Q_2^+ + W^- = 0 \quad (4.69)$$

$$\frac{Q_2^-}{T_2} + \frac{Q_1^+}{T_1} \geq 0 \quad (4.70)$$

que corresponden al ciclo de la máquina $\Delta U = 0$ y, para el universo, $\Delta S \geq 0$. Ahora, eliminando por ejemplo Q_1 obtenemos

$$W^+ \leq Q_2^+ \left[1 - \frac{T_1}{T_2} \right] \quad (4.71)$$

y ya hemos obtenido, de nuevo, el trabajo máximo que suministra un motor térmico trabajando entre dos focos dados; de la expresión anterior se desprende que el rendimiento es

$$\eta \leq \left[1 - \frac{T_1}{T_2} \right] \quad (4.72)$$

cuyo valor máximo coincide con el de una máquina reversible trabajando entre las mismas temperaturas. Tiene que quedar claro que, en la práctica, este rendimiento máximo está lejos de poder ser alcanzado (rozamientos, fricciones, pérdidas de aislamientos...). En el caso de una máquina frigorífica nuestras ecuaciones de partida son:

$$Q_1^+ + Q_2^- + W^+ = 0 \quad (4.73)$$

$$\frac{Q_2^+}{T_2} + \frac{Q_1^-}{T_1} \geq 0 \quad (4.74)$$

Ahora, eliminando por ejemplo Q_2 obtenemos

$$\frac{Q_1^+ + W^+}{T_2} + \frac{Q_1^-}{T_1} \geq 0$$

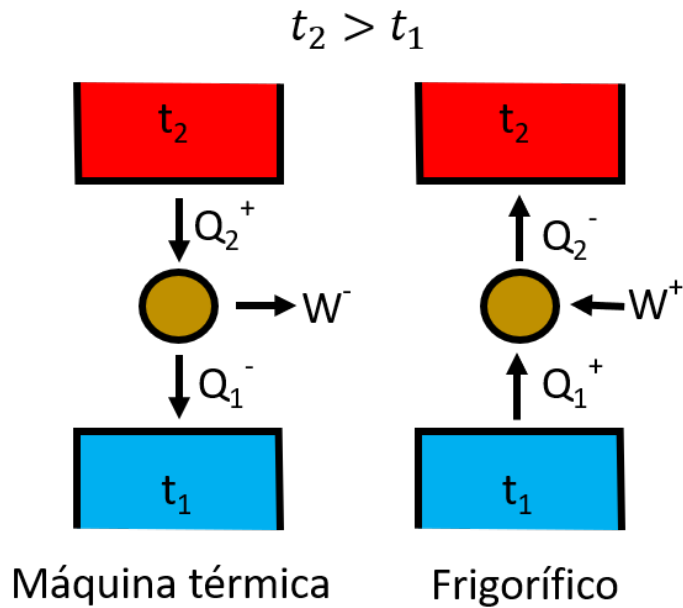


Figura 4.23

Y el trabajo es

$$W^+ \geq Q_1^+ \left[\frac{T_2}{T_1} - 1 \right] \quad (4.75)$$

Ya hemos obtenido el trabajo mínimo para que funcione, con una eficiencia dada por:

$$\epsilon = \frac{Q_1^+}{W^+} \leq \frac{T_1}{(T_2 - T_1)} \quad (4.76)$$

Si se trata de un frigorífico más real, donde el foco frío no es tal, sino un cuerpo que está a la misma temperatura de la cocina (foco caliente a T_2) y que hay que enfriar hasta T_1 , entonces el cálculo es un poco diferente, pero sencillo. Supongamos que conocemos la capacidad calorífica total de los elementos en el interior del frigorífico, digamos C_F , el calor a extraer de la nevera y la variación de entropía de este proceso son

$$Q_1^- = C_F(T_1 - T_2) \quad (4.77)$$

$$\Delta S_N = \int_{T_2}^{T_1} \frac{C_F dT}{T} = C_F \ln \frac{T_1}{T_2} < 0 \quad (4.78)$$

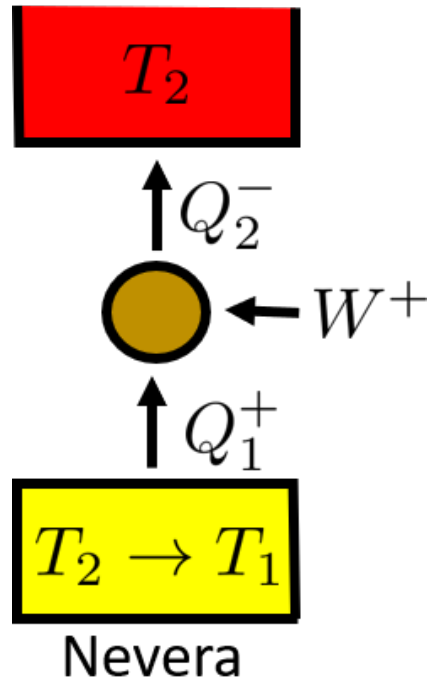


Figura 4.24: Trabajo mínimo para hacer funcionar un frigorífico real.

Calculemos el balance de energía y entropía:

$$Q_1^+ + Q_2^- + W^+ = 0 \quad (4.79)$$

$$\frac{Q_2^-}{T_2} + \Delta S_N \geq 0 \quad (4.80)$$

y ahora eliminemos Q_2

$$Q_2^- = Q_1^+ + W^+ \quad (4.81)$$

$$\frac{Q_1^+ + W^+}{T_2} + \Delta S_N \geq 0 \quad (4.82)$$

el trabajo resulta ser

$$W^+ \geq -Q_1^+ - T_2 \Delta S_N \quad (4.83)$$

o, con los datos del frigorífico

$$W^+ \geq -Q_1^+ - T_2 C_F \ln \frac{T_1}{T_2} \quad (4.84)$$

Tema 5

Sistemas abiertos: Método de Gibbs

5.1. Generalización de la Segunda Ley a sistemas abiertos

Hasta el momento habíamos limitado nuestra discusión a sistemas simples, esto es, con fases de masa constante y sin reacciones químicas. Vamos a ver ahora como esas limitaciones pueden ser eliminadas y las leyes formuladas de una manera más general.

La coordenada de formación que más acostumbramos a usar es el volumen V , que tiene asociada la fuerza $-P$, de forma que el trabajo de un sistema fluido es $dW = -PdV$. Si se trata de un hilo de longitud l , sometido a una fuerza F , entonces $dW = Fdl$. En general, tomar en cuenta las propiedades de sólidos, acciones de campos externos, efectos superficiales, etc. . . , sólo es cuestión de añadir al sistema una coordenada de formación adicional, junto con la fuerza asociada correspondiente, dando lugar a un trabajo. Todos estos tipos de coordenadas ajustables adiabáticamente, es decir que se pueden modificar estando el sistema aislado adiabáticamente, no causan ningún problema a todos los razonamientos que hemos hecho hasta el momento, de forma que el trabajo lo hemos expresado de forma general cómo

$$dW = \sum_{i=1}^n X_i dx_i$$

La situación se complica bastante cuando se trata de generalizar las cosas a sistemas abiertos o que presentan reacciones químicas. Conceptos fundamentales como trabajo y calor empiezan a encontrar problemas en sus definiciones, pues no está claro cómo modificar la masa o la composición de las

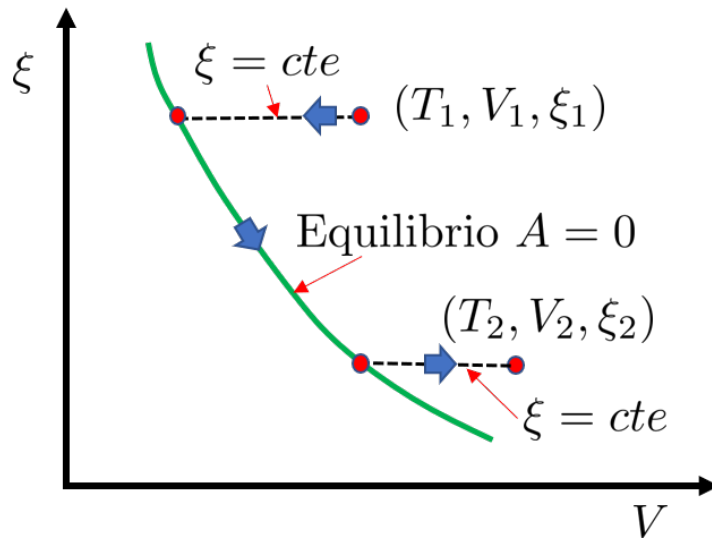


Figura 5.1: Posible utilización del parámetro ξ como coordenada de deformación en una reacción química, junto con la afinidad A como fuerza.

fases de un sistema adiabáticamente. Una detallada discusión de este tema está fuera del alcance de este curso. De hecho, se trata de temas que todavía están en proceso de investigación. Ver un par de ejemplos puede aclarar un poco las cosas.

- Sea una fase limitada por una membrana semipermeable con todas las variables de deformación fijas. Ahora forcemos a algún material a pasar a través de la membrana al interior de la fase; esto cuesta trabajo, pero el volumen es constante. No es posible en general definir con claridad la coordenada de deformación asociada con el trabajo en sistemas abiertos. Esto pone en tela de juicio la propia definición de calor. El problema es que el trabajo adiabático, cómo se requiere en la definición de calor, no puede ser hecho (*¿seguro?*, existen autores que consideran que podemos aproximarnos) en una fase abierta.
- Vamos a considerar una reacción química ocurriendo dentro de una fase cerrada. La reacción puede simbolizarse por una ecuación: $\sum_i \nu_i X_i = 0$ donde ν_i es llamado coeficiente estequiométrico de la sustancia i . Los cambios en el número de moles de cada sustancia son $dn_i = \nu_i d\xi$ donde ξ es la llamada variable de progreso de la reacción o grado de avance. Esta variable no es una variable de estado, su valor en el equilibrio está completamente determinado por las demás variables de estado, es un parámetro interno del sistema que sólo va a ser significativo lejos

5.1. GENERALIZACIÓN DE LA SEGUNDA LEY A SISTEMAS ABIERTOS 109

del equilibrio. El tratamiento formal de los capítulos anteriores es perfectamente válido ya que tales reacciones no aparecen explícitamente en el tratamiento, sin embargo, es intrínsecamente imposible obtener cualquier información sobre el equilibrio químico de esta manera.

En este último caso uno podría considerar el uso de ξ como una coordenada de trabajo ajustable adiabáticamente usando un catalizador positivo o uno negativo, capaces de acelerar o impedir la reacción. Consideremos entonces el siguiente proceso, que puede verse en la figura 5.1: partimos de un estado de equilibrio inicial en (T_1, V_1, ξ_1) en el cual la reacción química está inhibida, y entonces

- Mediante un proceso cuasiestático cambiamos T y V a $\xi = cte = \xi_1$, y entonces el sistema alcanza la curva de equilibrio de la reacción (afinidad nula, $A = 0$, con valor ξ_1).
- La reacción se desinhibe y la dejamos progresar cuasiestáticamente hasta el valor ξ_2 . Esto sólo puede ocurrir si T y V cambian también cuasiestáticamente.
- Inhibimos la reacción al llegar a ξ_2 , y llevamos al sistema a un estado final (T_2, V_2, ξ_2) mediante procesos cuasiestáticos a $\xi = cte = \xi_2$.

Este sistema es prometedor y, en otros casos, tiene éxito; pero el trabajo realizado durante el proceso cuasiestático aquí descrito no se reduce en general a una expresión infinitesimal, incluso cuando los puntos 1 y 2 estén arbitrariamente cerca. Si retornamos a nuestro anterior razonamiento y escribimos el trabajo realizado en nuestro sistema fluido con reacción química resultaría la diferencial de Pfaff

$$dW = -PdV - Ad\xi$$

donde A es la llamada “afinidad” del sistema (Por ahora todo lo que necesitamos saber de ella es que, en el equilibrio, es $A = 0$). Todos los estados conectados por procesos adiabáticos están en la superficie solución de la ecuación diferencial de Pfaff

$$dQ = dU - dW = dU + pdV + Ad\xi = 0$$

Pero, como ya hemos indicado, en todos los procesos cuasiestáticos desde (T_1, V_1, ξ_1) hasta (T_2, V_2, ξ_2) , sucede que $A = 0$ o $d\xi = 0$; con lo cual $Ad\xi$ es nulo siempre. Esto nos dice que ξ no es una coordenada de deformación adecuada.

En resumen, ni en un caso ni en otro podemos encontrar coordenadas de deformación adecuadas. Todas estas dificultades tienen su base real en

que, hasta ahora, hemos omitido usar como variables de estado las masas o números de moles de los componentes del sistema. Esta omisión se hace debido a las dificultades que presenta la masa en el desarrollo teórico: la masa no es una variable ajustable adiabáticamente. Es imposible mostrar mediante los métodos hasta ahora empleados que la entropía existe como función de la masa.

Ahora podemos darnos cuenta de que estamos trabajando con una extensión real de la teoría. Esta extensión y sus consecuencias constituyen la parte principal de la termodinámica de Gibbs. Es una característica inherente a toda teoría fenomenológica que tal extensión requiera nuevas bases empíricas.

El problema puede ser aproximado de dos maneras: una posibilidad es reconstruir todo el sistema de axiomas de manera que incluya desde el principio a las masas como variables de estado (es el método empleado por autores como Falk, Junk y Callen); el método más usual es, sin embargo, generalizar los resultados obtenidos hasta ahora y examinar la totalidad de consecuencias verificables experimentalmente a posteriori, encontrando a esta extensión un fundamento empírico.

Vamos a elegir un camino intermedio, no intentaremos una completa reformulación de las leyes pero intentaremos hacer plausible nuestra elección de un particular experimento necesario para extender la teoría. Hasta ahora nuestras investigaciones han mostrado que para cualquier fase cerrada hay una función de estado, la entropía, que puede ser escrita como:

$$TdS = dU - dW = dU - \sum_{i=1}^n X_i dx_i$$

Cada una de las magnitudes de estado U y x_i está relacionada con el alcance y mantenimiento de un “equilibrio de contacto”: para U el equilibrio térmico

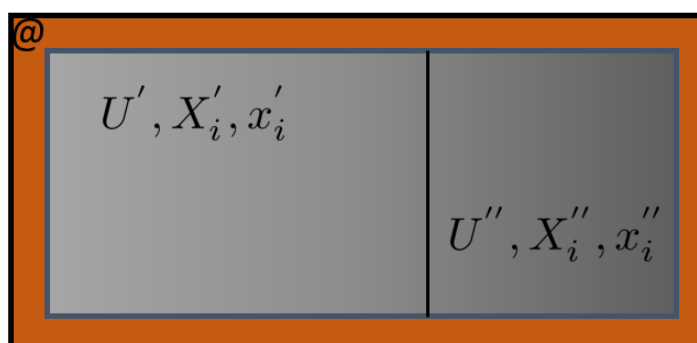


Figura 5.2: Equilibrio de contacto.

5.1. GENERALIZACIÓN DE LA SEGUNDA LEY A SISTEMAS ABIERTOS 111

co es posible mediante paredes diatérmicas, para V se alcanza el equilibrio igualándose las presiones (pared móvil), para L e igualándose las fuerzas, para la imanación M igualando el campo H , etc. En general un equilibrio de contacto se alcanza cuando las variables intensivas X_i se igualan a ambos lados de una pared que permite el contacto (el flujo, la variación) de la variable de deformación correspondiente x_i . Podemos indicar las dos partes del sistema entre las cuales se está alcanzando el equilibrio por ' y '' (figura 5.2) y ahora formularemos las siguientes importantes propiedades del equilibrio de contacto:

- Dentro de cualquier sistema adiabáticamente aislado cualquier equilibrio de contacto puede ser alcanzado y mantenido.
- Los parámetros extensivos obedecen a la ley de conservación $x_i' + x_i'' = \text{cte}$.
- Los procesos que conducen al equilibrio son adiabáticos e irreversibles. Para unos valores dados de x_i' y x_i'' la entropía del sistema es una función de las variables extensivas x_i y es un máximo en el equilibrio.
- Cada equilibrio de contacto define un parámetro intensivo Y_i tal que en el equilibrio $Y_i' = Y_i''$, siendo $Y_i = \left(\frac{\partial S}{\partial x_i} \right)_{x_j \neq i}$

Por ejemplo, si nuestras variables de estado son la energía interna, volumen y carga eléctrica (U, V, Z), entonces

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV - \frac{\epsilon}{T}dZ$$

mediante equilibrio de contacto se intercambia energía, volumen y carga; igualándose las intensivas, que son:

$$Y_U = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,Z} = \frac{1}{T}$$

$$Y_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U,Z} = \frac{P}{T}$$

$$Y_Z = \left(\frac{\partial S}{\partial Z} \right)_{U,Z} = -\frac{\epsilon}{T}$$

se igualarán los valores de temperatura, presión y fuerza electromotriz a ambos lados del contacto.

Toda esta formulación es meramente descriptiva y no vamos a investigar si cada una de estas afirmaciones contiene a las otras. Nuestros resultados

hasta ahora muestran que la entropía es una función de estado. De todas formas, hasta ahora sólo hemos usado ciertos tipos de variables de estado; si consideramos las anteriores conclusiones como necesarias y suficientes para la existencia de una variable de estado x_i podemos formular el siguiente teorema de la experiencia (principio) como base para la extensión de la teoría:

“Existe un equilibrio de contacto que cumple las 4 condiciones anteriores para la masa m_k (o el número de moles n_k o el número de partículas N_k) de cada componente del sistema.”

Cualquier equilibrio entre fases abiertas servirá como ejemplo para esto.

Ya tenemos la formulación general de la 2ª Ley de la Termodinámica: Para cada fase α conteniendo m componentes, existe una función de estado

$$S^\alpha \equiv S^\alpha(U^\alpha, x_1^\alpha, \dots, x_n^\alpha, n_1^\alpha, \dots, n_m^\alpha) \quad (5.1)$$

llamada entropía de esa fase, y tiene las siguientes propiedades:

a) La diferencial total de la entropía es

$$T^\alpha dS^\alpha = dU^\alpha - \sum_{i=1}^n X_i^\alpha dx_i^\alpha - \sum_{i=1}^m \mu_i^\alpha dn_i^\alpha \quad (5.2)$$

b) La entropía del sistema total está dada por $S = \sum_\alpha S^\alpha$.

c) Cuando el sistema está aislado adiabáticamente $dS \geq 0$.

d) La magnitud T^α es una función universal de la temperatura empírica de la fase α .

La ecuación 5.1 se llama ecuación fundamental de un sistema y la 5.2 es la denominada ecuación de Gibbs.

La magnitud

$$\mu_i^\alpha = -T^\alpha \left(\frac{\partial S^\alpha}{\partial n_i^\alpha} \right)_{U^\alpha, x_j^\alpha, n_{k \neq i}^\alpha} \quad (5.3)$$

introducida por Gibbs, es el **potencial químico del componente i en la fase α** . Aquí lo hemos expresado por número de moles, pero podemos usar masa (Gibbs) o número de partículas (ME). El criterio fundamental para que estas ecuaciones sean aplicables es que el estado interno de cada fase en cada etapa del proceso de cambio de estado esté descrito completamente por las variables de estado que aparecen en la ecuación. Aun en los casos donde lo anterior no sea cierto, la forma integral de estas ecuaciones relaciona los estados inicial y final de equilibrio, proporcionando valores de variables de estado, aunque no información de proceso.

Queda todavía un punto clave por aclarar: habíamos definido y calculado la variación de energía interna de un sistema en base al trabajo adiabático en la formulación de la 1ª Ley; pero ahora vemos que, en un sistema abierto, no está clara la existencia del trabajo adiabático. Pensemos en una manera de hacer de nuevo la medida de la U en un sistema abierto. Siguiendo a Münster consideremos un sistema abierto con energía U' , este sistema contactará con otro sistema de energía U'' . Antes de que el primero se abra y se mezcle con el segundo podemos considerar ambos sistemas aislados adiabáticamente y, con un origen adecuado, calcular sus energías U' y U'' . Esto podemos hacerlo por el procedimiento clásico del trabajo adiabático, pues son sistemas cerrados. Podemos calcular la energía total $U = U' + U''$. Ahora centrémonos en nuestro sistema con energía U' y dejemos que interactúe abiertamente con el segundo: variará de estado, cambiarán sus magnitudes, las partículas del segundo pueden entrar, etc... Como el sistema global está cerrado adiabáticamente todo el proceso, la energía total U no ha cambiado, pero sí ha cambiado la energía de mi sistema, justamente $\Delta U = U - U'$ pues ahora mi sistema tiene U y antes tenía U' , todas las cantidades son medibles, entonces también lo es la variación de energía de mi sistema, y la definición de energía interna se mantiene.

5.2. Ecuación fundamental

Recordemos de nuevo que un estado de un sistema termodinámico queda caracterizado por un conjunto de variables (número mínimo necesario, variables independientes). Para que el sistema sea termodinámico debe contener al menos una coordenada no deformativa, esa coordenada no deformativa puede ser la temperatura empírica, y nada se opone a que lo sea la temperatura termodinámica. Si incluimos también los números de moles tendremos el caso más general posible: $\{T, x_1, \dots, x_n, n_1, \dots, n_c\}$, tenemos como variable de no deformación la temperatura, n variables de deformación mecánicas y c variables de masa correspondientes a los c componentes del sistema. Cualquier otra variable ha de poder expresarse en función de estas que hemos elegido. Pero hay algo raro, todas son extensivas salvo la T ; tenemos que arreglarlo. Vamos a emplear en la descripción del sistema la entropía S en lugar de la temperatura T . Seguimos usando una variable de no deformación, pero ahora extensiva, como las demás.

Con este cambio la energía del sistema está descrita por la ecuación

$$U \equiv U(S, x_1, \dots, x_n, n_1, \dots, n_c) \quad (5.4)$$

o, despejando la entropía

$$S \equiv S(U, x_1, \dots, x_n, n_1, \dots, n_c) \quad (5.5)$$

La ecuación 5.4 es la llamada ecuación fundamental de un sistema en representación energía (o lenguaje energía). La ecuación 5.5 es la llamada ecuación fundamental de un sistema en representación entropía (o lenguaje entropía). Como podemos ver son sencillamente la expresión de U (o S) en función de todas las variables extensivas del sistema, que se denominan las variables naturales de la U (o S).

Recordemos que, tanto U como S , son funciones de estado extensivas, esto es, homogéneas de grado 1. Entonces

$$U(\lambda S, \lambda x_1, \dots, \lambda x_n, \lambda n_1, \dots, \lambda n_c) = \lambda U(S, x_1, \dots, x_n, n_1, \dots, n_c) \quad (5.6)$$

$$S(\lambda U, \lambda x_1, \dots, \lambda x_n, \lambda n_1, \dots, \lambda n_c) = \lambda S(U, x_1, \dots, x_n, n_1, \dots, n_c) \quad (5.7)$$

5.3. Ecuación de Gibbs

Ya la hemos visto antes, se trata de la forma diferencial de la ecuación fundamental, es decir, la expresión de dU o dS en función de sus variables naturales. Son una consecuencia directa del Primer y Segundo Principio de la Termodinámica y su ampliación a sistemas abiertos:

$$dU = TdS + \sum_{i=1}^n X_i dx_i + \sum_{i=1}^c \mu_i dn_i \quad (5.8)$$

$$dS = \frac{1}{T}dU - \sum_{i=1}^n \frac{X_i}{T} dx_i - \sum_{i=1}^c \frac{\mu_i}{T} dn_i \quad (5.9)$$

La ecuación 5.8 es la ecuación de Gibbs en el lenguaje energía y la ecuación 5.9 en el lenguaje entropía.

5.4. Ecuación de Euler

Comencemos por tomar la ecuación fundamental en representación energía y calcular la diferencial total de U .

$$U \equiv U(S, x_1, \dots, x_n, n_1, \dots, n_c) \quad (5.10)$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{x_k, n_k} dS + \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial U}{\partial x_i} \right)_{S, x_k \neq i, n_k} dx_i + \sum_{i=1}^c \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, x_k, n_k \neq i} dn_i \quad (5.11)$$

Si ahora comparamos esta expresión con la ecuación de Gibbs 5.8, podemos averiguar el valor de las derivadas parciales:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{x_k, n_k} \quad (5.12)$$

$$X_i = \left(\frac{\partial U}{\partial x_i} \right)_{S, x_{k \neq i}, n_k} ; i = 1, \dots, n \quad (5.13)$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, x_k, n_{k \neq i}} ; i = 1, \dots, c \quad (5.14)$$

que vemos que corresponden a las variables intensivas del sistema.

Recordemos ahora el **Teorema de Euler**: Si

$$F(X_1, \dots, X_k, x_{k+1}, \dots, x_n)$$

es homogénea de grado r en las magnitudes x_i entonces

$$\sum_{i=k+1}^n \left(\frac{\partial F}{\partial x_i} \right)_{X_j, x_{j \neq i}} x_i = rF$$

Vamos a aplicarlo a la función U , donde todas sus variables son extensivas y es homogénea de grado $r=1$:

$$U = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{x_k, n_k} S + \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial U}{\partial x_i} \right)_{S, x_{k \neq i}, n_k} x_i + \sum_{i=1}^c \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, x_k, n_{k \neq i}} n_i \quad (5.15)$$

los valores de las derivadas parciales ya los hemos visto en las ecuaciones 5.12, 5.13 y 5.14, por lo tanto el resultado es:

$$U = TS + \sum_{i=1}^n X_i x_i + \sum_{i=1}^c \mu_i n_i \quad (5.16)$$

que es la ecuación de Euler en representación energía.

5.5. Ecuación de Gibbs-Duhem

Para encontrar esta nueva ecuación hemos de partir de la ecuación de Euler anterior (ecuación 5.16) y diferenciarla:

$$dU = TdS + SdT + \sum_{i=1}^n X_i dx_i + \sum_{i=1}^n x_i dX_i + \sum_{i=1}^c \mu_i dn_i + \sum_{i=1}^c n_i d\mu_i \quad (5.17)$$

Recordemos la ecuación de Gibbs 5.8

$$dU = TdS + \sum_{i=1}^n X_i dx_i + \sum_{i=1}^c \mu_i dn_i$$

restando las dos expresiones llegamos a

$$SdT + \sum_{i=1}^n x_i dX_i + \sum_{i=1}^c n_i d\mu_i = 0 \quad (5.18)$$

que es la ecuación de Gibbs-Duhem buscada. Notemos que se trata de una diferencial en función de todas las variables intensivas del sistema, nos está indicando que cualquier función expresada usando sólo variables intensivas será constante siempre. No es posible la descripción de un sistema usando sólo coordenadas intensivas.

5.6. Ecuaciones de estado

En una pregunta anterior ya hemos obtenido las relaciones siguientes

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{x_k, n_k} \quad (5.19)$$

$$X_i = \left(\frac{\partial U}{\partial x_i} \right)_{S, x_{k \neq i}, n_k} ; i = 1, \dots, n \quad (5.20)$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, x_k, n_{k \neq i}} ; i = 1, \dots, c \quad (5.21)$$

que nos permiten obtener las magnitudes intensivas del sistema en función de las extensivas, es decir:

$$T \equiv T(S, x_1, \dots, x_n, n_1, \dots, n_c) \quad (5.22)$$

$$X_i \equiv X_i(S, x_1, \dots, x_n, n_1, \dots, n_c) \quad (5.23)$$

$$\mu_i \equiv \mu_i(S, x_1, \dots, x_n, n_1, \dots, n_c) \quad (5.24)$$

Estas ecuaciones son las llamadas ecuaciones de estado del sistema. Nos proporcionan el valor de las magnitudes intensivas del sistema en función de las variables extensivas del mismo.

5.7. Ecuaciones térmica y calórica

Vamos a suponer que ya he obtenido las ecuaciones de estado como se indica en la pregunta anterior, entonces tengo las funciones

$$T \equiv T(S, x_1, \dots, x_n, n_1, \dots, n_c) \quad (5.25)$$

$$X_i \equiv X_i(S, x_1, \dots, x_n, n_1, \dots, n_c) \quad (5.26)$$

$$\mu_i \equiv \mu_i(S, x_1, \dots, x_n, n_1, \dots, n_c) \quad (5.27)$$

Si en la primera de estas ecuaciones despejo la S obtendré la función

$$S \equiv S(T, x_1, \dots, x_n, n_1, \dots, n_c) \quad (5.28)$$

Esta función **no es una ecuación fundamental** pero puede ser interesante al incluir la temperatura. Ya que he despejado la S voy a eliminarla de las otras dos ecuaciones, obteniendo:

$$X_i \equiv X_i(T, x_1, \dots, x_n, n_1, \dots, n_c) \quad (5.29)$$

$$\mu_i \equiv \mu_i(T, x_1, \dots, x_n, n_1, \dots, n_c) \quad (5.30)$$

estas ecuaciones son las llamadas ecuaciones térmicas de estado. Se corresponden con las ecuaciones de estado, pero cambiando la dependencia en S con la dependencia en T .

Si hago lo mismo en la ecuación fundamental $U(S, x_1, \dots, x_n, n_1, \dots, n_c)$ introduciendo la S que he despejado me queda la ecuación

$$U \equiv U(T, x_1, \dots, x_n, n_1, \dots, n_c) \quad (5.31)$$

que se denomina ecuación calórica del sistema. Estas ecuaciones tienen importancia porque, al cambiar S por T , acercamos nuestro modo de razonar al del laboratorio, donde no hay entropímetros pero sí termómetros. De hecho, son el tipo de ecuaciones que suelen conocerse experimentalmente, por ejemplo, para el gas ideal: $PV = nRT$ (térmica) y $U = (3/2) nRT$ (calórica). Insisto en que ya no es una ecuación fundamental. De la ecuación fundamental se obtiene la calórica, de la calórica no se obtiene la fundamental. El conocimiento de todas menos una de las ecuaciones de estado es equivalente a conocer la fundamental (usando Gibbs-Duhem). También el conocimiento de todas las térmicas y la calórica equivale a conocer la fundamental.

5.8. Representación entropía

Esta es la representación o lenguaje en el que se trabaja normalmente en Mecánica Estadística. Ya conocemos el procedimiento así que podemos ir deprisa:

- Ecuación Fundamental:

$$S \equiv S(U, x_1, \dots, x_n, n_1, \dots, n_c) \quad (5.32)$$

- Ecuación de Gibbs: despejamos dS en la ecuación de Gibbs de U que conocemos de las Leyes de la Termodinámica:

$$dS = \frac{1}{T}dU - \sum_{i=1}^n \frac{X_i}{T}dx_i - \sum_{i=1}^c \frac{\mu_i}{T}dn_i \quad (5.33)$$

- Ecuaciones de estado: de la anterior obtenemos:

$$Y_T = \frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{x_k, n_k} \quad (5.34)$$

$$Y_i = -\frac{X_i}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial x_i} \right)_{U, x_{k \neq i}, n_k} ; i = 1, \dots, n \quad (5.35)$$

$$Z_i = -\frac{\mu_i}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{U, x_k, n_{k \neq i}} \quad i = 1, \dots, c \quad (5.36)$$

- Ecuación de Euler: todas las variables de la S son extensivas, luego

$$S = \frac{1}{T}U - \sum_{i=1}^n \frac{X_i}{T}x_i - \sum_{i=1}^c \frac{\mu_i}{T}n_i \quad (5.37)$$

- Ecuación de Gibbs-Duhem: hacemos la comparación de la diferencial de la ecuación de Euler con la ecuación de Gibbs, y obtenemos:

$$Ud\left(\frac{1}{T}\right) - \sum_{i=1}^n x_i d\left(\frac{X_i}{T}\right) - \sum_{i=1}^c n_i d\left(\frac{\mu_i}{T}\right) = 0 \quad (5.38)$$

A partir de las ecuaciones anteriores tampoco hay ningún problema en ir obteniendo las ecuaciones térmicas de estado y la calórica del sistema.

Si el sistema es cerrado y n es constante, todas las expresiones pueden escribirse usando magnitudes molares y eliminando n de las ecuaciones (es constante). Las magnitudes dadas por mol (molares) o por unidad de masa (específicas) se suelen escribir en minúsculas: por ejemplo, para un sistema fluido cargado la ecuación fundamental es: $u(s, v, z)$ y la ecuación de Gibbs: $du = dQ + dW = Tds - pdv + \epsilon dz$.

5.9. Resumen del método para un sistema fluido

Como ejercicio, voy a suponer un gas (o un líquido) cargado, $U(S, V, Z, n)$, para complicar un poco la cosa.

La ecuación fundamental es:

$$U \equiv U(S, V, Z, n) \quad (5.39)$$

La ecuación de Gibbs:

$$dU = dQ + dW = TdS - PdV + \epsilon dZ + \mu dn \quad (5.40)$$

Ecuaciones de estado:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, Z, n} \quad (5.41)$$

$$-P = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, Z, n} \quad (5.42)$$

$$\epsilon = \left(\frac{\partial U}{\partial Z} \right)_{S, V, n} \quad (5.43)$$

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial n} \right)_{S, V, Z} \quad (5.44)$$

$$(5.45)$$

Ecuación de Euler:

$$U = TS - PV + \epsilon Z + \mu n \quad (5.46)$$

Ecuación de Gibbs-Duhem

$$SdT - VdP + Zd\epsilon + nd\mu = 0 \quad (5.47)$$

Si el sistema es cerrado y n es constante, todas las expresiones pueden escribirse usando magnitudes molares y eliminando n de las ecuaciones (es constante). Las magnitudes dadas por mol (molares) o por unidad de masa (específicas) se suelen escribir en minúsculas: por ejemplo, para un sistema fluido cargado la ecuación fundamental es: $u(s, v, z)$ y la ecuación de Gibbs: $du = dQ + dW = Tds - pdv + \epsilon dz$.

Tema 6

Relaciones diferenciales

6.1. Trabajo mecánico

Para sistemas con n variables de deformación, el trabajo total lo escribiremos de forma general como:

$$dW = \sum_{i=1}^n X_i dx_i \quad (6.1)$$

Donde las X_i se denominarán fuerza generalizadas y los x_i los desplazamientos generalizados. Esto no quiere decir que los X_i tengan que tener dimensiones de fuerza ni que los x_i las tengan de longitud; sólo implica que su producto ha de tener dimensiones de energía. La elección de fuerza y desplazamientos es, a menudo, arbitraria y la elección se basará en consideraciones de facilidad y conveniencia. Las magnitudes implicadas podrán ser escalares, vectores o tensores, dependiendo del tipo de fenómeno mecánico que describan. En todo caso el criterio de signos que empleamos para el trabajo mecánico es el indicado en la figura 6.1.

Vamos a ver cómo se realiza el cálculo del trabajo en diversos casos de fenómenos mecánicos con los que ya hemos trabajado en otras materias de Física.

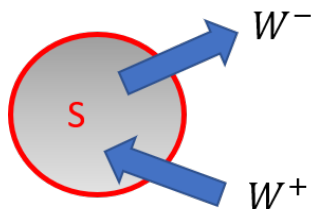


Figura 6.1: Convenio de signos del trabajo mecánico.

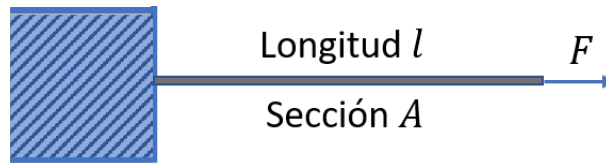


Figura 6.2: Hilo elástico.

Empezaremos por el simple caso de un hilo elástico (muelle, acero, en general un material con propiedades elásticas de deformación). Podemos ver en la figura 6.2 una representación gráfica del proceso.

Si ejercemos sobre el sistema una fuerza F , éste cambiará su longitud un Δl . Si la fuerza no es grande, podemos suponer que estamos en el tramo de respuesta lineal del material, verificándose la Ley de Hooke $F = K\Delta l$, con el trabajo mecánico dado por $dW = Fdl$.

Existen más formas de expresar este trabajo en función de otras elecciones de fuerza y desplazamientos. Introduciendo el volumen de hilo en el cálculo:

$$\frac{F}{V} = \frac{K\Delta l}{V} \quad (6.2)$$

$$\frac{F}{Al} = \frac{K\Delta l}{Al} \quad (6.3)$$

$$\frac{F}{A} = \frac{Kl}{A} \frac{\Delta l}{l} \quad (6.4)$$

$$\tau = Y_T \frac{\Delta l}{l} \quad (6.5)$$

donde, al suponer que A es constante (o que su variación es despreciable), hemos introducido **el módulo de Young isotérmico**, un coeficiente termodinámico bien conocido para muchos materiales elásticos.

$$Y_T = l \left(\frac{\partial \tau}{\partial l} \right)_T = \frac{l}{A} \left(\frac{\partial F}{\partial l} \right)_T \quad (6.6)$$

Vemos como la tensión $\tau = F/A$ provoca un alargamiento relativo del sistema que es proporcional a su módulo de Young.

En general, dentro de la teoría lineal de la elasticidad, el trabajo para deformar un sistema está dado por $dW = \frac{1}{2} \bar{\tau}_{ij} \bar{\epsilon}_{ij} dV$, donde $\bar{\tau}_{ij}$ es el tensor de esfuerzos de Cauchy y $\bar{\epsilon}_{ij}$ es el tensor de deformación infinitesimal. Los índices i, j recorren 1, 2 y 3 (o "x, y, z", si se prefiere). Para un sólido ideal la dependencia de los esfuerzos con las deformaciones se considera descrita por medio de un tensor de cuarto orden, i.e., $\tau_{ij} = C_{ijkl} \epsilon_{kl}$. Las C_{ijkl} son las constantes elásticas, que representan una transformación lineal del espacio de las deformaciones al espacio de los esfuerzos.

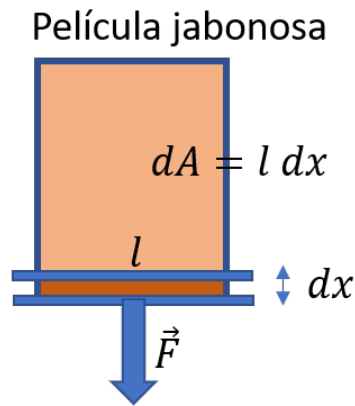


Figura 6.3: Película jabonosa.

Normalmente, no hace falta tener en cuenta todas las constantes sino adecuadas combinaciones lineales de las mismas. Tengamos en cuenta que, si pasamos de usar como variables las tensiones a usar la presión, tendremos un cambio de signo, ya que en los sistemas en equilibrio la presión es menos un tercio de la traza del tensor de tensiones. En los sistemas en equilibrio el tensor de tensiones es diagonal, y cada uno de los tres elementos de la diagonal es idéntico y vale $-P$, por eso $P = -\frac{1}{3}\text{Tr}(\bar{\tau})$.

Consideremos ahora el caso de un sistema hidrostático, cualquier fluido líquido o gaseoso, isótropo, homogéneo y en equilibrio. Para este sistema está perfectamente definida la presión ($-\frac{1}{3}\text{Tr}\bar{\tau}$) el trabajo mecánico vendrá dado por $dW = -PdV$. Es el único caso en que aparece el signo “-” en el W . Las fuerzas consideradas son externas, cuando algo actúa sobre el sistema haciendo trabajo aumenta la fuerza (la presión), disminuye el volumen y el W es positivo, de acuerdo con nuestro criterio de signos. Cuidado con los libros de Química, que muchos emplean el criterio de signos contrario para el W , y entonces han de escribir la 1ª Ley como $dU = dQ - dW$, con $dW = PdV$.

Consideremos ahora el caso de una película jabonosa como la de la figura 6.3. Se define la tensión superficial como la energía empleada en aumentar en la unidad el área de una superficie:

$$\sigma = \frac{dW}{dA} \quad (6.7)$$

$$dW = \sigma dA \quad (6.8)$$

También se puede definir como la fuerza que actúa por unidad de longitud

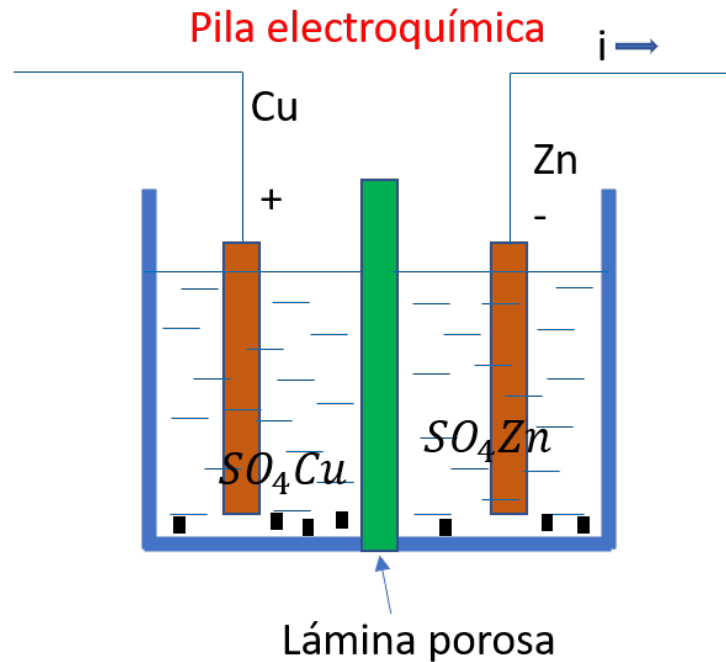


Figura 6.4: Pila electroquímica

para producir un desplazamiento dx de la barra:

$$\sigma = \frac{F}{l} \quad (6.9)$$

$$dW = Fdx = \frac{F}{l} ldx = \sigma dA \quad (6.10)$$

Consideremos una pila como un ente que puede operar de forma cuasiestática. Esquemáticamente podemos verla en la figura 6.4. Entre los electrodos aparece una diferencia de potencial ϵ . La potencia eléctrica que la pila puede suministrar es

$$Pot = \frac{dW}{dt} = \epsilon i \quad (6.11)$$

$$dW = \epsilon i dt = \epsilon dq \quad (6.12)$$

Vamos ahora con el caso del sólido paramagnético. Intentemos calcular el trabajo realizado para imanar el sólido. Lo haremos empleando unas espiras (solenoides) para crear el campo magnético (ver figura 6.5). Para ello comenzaremos introduciendo en el circuito una intensidad creciente de corriente (poco a poco, de forma cuasiestática). Esta corriente crea un campo

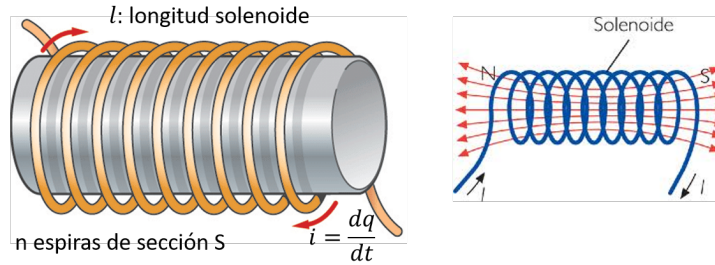


Figura 6.5: Trabajo para imantar un material con un solenoide.

magnético \vec{B} . El flujo de ese campo a través de las n espiras de superficie S es

$$\phi = n \int \vec{B} d\vec{S} = nBS \quad (6.13)$$

para ello hace falta una fuerza electromotriz dada por la ley de Lenz:

$$\epsilon = \frac{d\phi}{dt} = nS \frac{dB}{dt} \quad (6.14)$$

y esto necesita efectuar un trabajo:

$$dW = \epsilon dq = nS \frac{dB}{dt} i dt = nSi dB \quad (6.15)$$

Vamos a cambiar de variables de trabajo ya que B se utiliza para magnetizar el vacío e imanar el sólido y este último trabajo es el que queremos. Sabemos que B es:

$$B = \mu_0(H + m); \rightarrow dB = \mu_0(dH + dm) \quad (6.16)$$

donde H es la excitación magnética, fuerza o campo magnetizante; históricamente: Intensidad de campo magnético. La m es el momento magnético (o imanación) por unidad de volumen; μ_0 es la permeabilidad magnética del vacío. Pero, por otro lado, la excitación magnética con un solenoide de n espiras y longitud total l es

$$H = n \frac{i}{l} \quad (6.17)$$

El trabajo queda

$$dW = nSi dB = nS \frac{lH}{n} \mu_0(dH + dm) \quad (6.18)$$

Pero $Sl = V$ del sólido.

$$dW = \mu_0 V H (dH + dm) \quad (6.19)$$

De este trabajo sólo nos interesa la segunda parte, la que corresponde a imanar el material, no al vacío, luego el trabajo que queremos es

$$dW_s = \mu_0 V H dm; \text{ sea } M = \mu_0 V m \quad (6.20)$$

$$dW_s = H dM \quad (6.21)$$

donde M es la imanación total del material.

6.2. Calores específicos

Se observa que cada cuerpo necesita una cantidad de calor diferente de los otros cuerpos para elevar su temperatura una cierta magnitud. A este respecto vamos a definir el cociente $\frac{Q}{T_2 - T_1}$ para caracterizar esta propiedad: Q es el calor que se le da un cuerpo y éste varía su temperatura desde $T_1 \rightarrow T_2$. Esta definición correspondería a un valor medio entre dos temperaturas, así que vamos a precisarla más.

Definimos capacidad calorífica de un sistema en el proceso Γ como

$$C_\Gamma = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_\Gamma \quad (6.22)$$

Esto define la capacidad calorífica en función de las variables de mi sistema para el proceso Γ . Existen tantas capacidades caloríficas para un sistema como procesos pueda realizar, esto se debe a que Q depende de la trayectoria. Aún entre los mismos puntos inicial y final, si vas por diferentes trayectorias en cada una hay un Q_Γ , luego en cada una hay un C_Γ . Esta definición es completamente fenomenológica.

La finalidad de esta definición es poder calcular calores fácilmente en diferentes procesos. Es una propiedad muy medida experimentalmente en laboratorios. En la figura 6.6 podemos ver esta magnitud para diferentes materiales a bajas temperaturas; en la figura 6.7 se muestra su comportamiento en un rango más amplio de T .

Si conocemos la capacidad calorífica de un sistema para un proceso Γ , entonces podemos calcular el calor en ese proceso efectuando la integral:

$$Q_\Gamma = \int C_\Gamma dT \quad (6.23)$$

Veamos otra posible expresión para la capacidad calorífica: consideremos la función $S \equiv S(T, x_1, \dots, x_n) = S(T, \vec{x})$, su diferencial total es

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\vec{x}} dT + \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial S}{\partial x_i} \right)_{S, x_{k \neq i}} dx_i \quad (6.24)$$

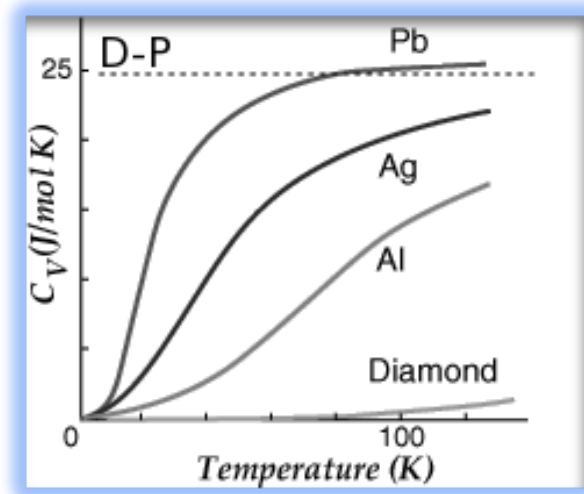


Figura 6.6: Calores específicos de algunos materiales a baja temperatura.

Entonces en un proceso Γ definido por $\vec{x}=\text{cte}$ se cumple

$$\frac{dS}{dT} = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\vec{x}} \quad (6.25)$$

entonces

$$T \frac{dS}{dT} = \frac{dQ}{dT} = C_{\vec{x}} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\vec{x}} \quad (6.26)$$

En general

$$C_{\Gamma} = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_{\Gamma} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\Gamma} \quad (6.27)$$

Las capacidades caloríficas más usadas y medidas son las definidas para procesos a $X=\text{cte}$ y a $x=\text{cte}$

Ejemplos son C_V , C_P , C_{τ} , C_l , C_M , C_H , C_{VM} , C_{VH} , ...

Las capacidades caloríficas son extensivas, dependen del sistema entero. Vamos a definir unas intensivas para que podamos dar datos de manera más simple.

Los calores molares de una sustancia se calculan como la capacidad calorífica de un sistema con esa sustancia dividida por el número de moles del sistema. Lo mismo para los calores específicos, pero por unidad de masa o para cada partícula:

$$c_{\Gamma} = \frac{C_{\Gamma}}{n}$$

$$c_{\Gamma} = \frac{C_{\Gamma}}{m}$$

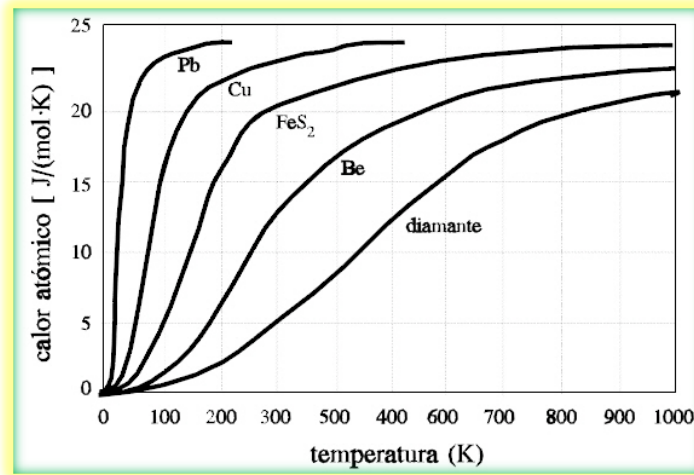


Figura 6.7: Calores específicos de materiales.

$$c_{\Gamma} = \frac{C_{\Gamma}}{N}$$

La capacidad calorífica es función de todas las variables del sistema, pero la dependencia más fuerte es con T como puede verse en las figuras 6.6 y 6.7.

Existe un caso especial en que la capacidad calorífica puede ponerse además de otra forma. Consideremos el caso de un sistema que evoluciona con todas sus variables de deformación constantes. Es una trayectoria muy especial, pero también muy común. Es el caso de un gas que evoluciona a volumen constante... , de un sistema elástico a longitud constante... etc. En estos casos el $W=0$, luego $dU=dQ$ y la expresión es simple

$$C_{\vec{x}} = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_{\vec{x}} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\vec{x}} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{\vec{x}} \quad (6.28)$$

6.3. Coeficientes termodinámicos

Si conociéramos las ecuaciones de estado térmicas de un material este apartado no sería necesario, pues podríamos calcular muchas propiedades del sistema pero, en general, no conocemos las ecuaciones térmicas de los materiales. Esta falta de información la suplimos conociendo los llamados coeficientes termodinámicos de los materiales. Muchas veces reciben nombres y definiciones propias de la disciplina donde se definen y utilizan, aquí vamos a tratar los más generales.

Vamos a definir tres coeficientes termodinámicos que se basan en las relaciones entre las tres variables fundamentales que definen un sistema ter-

modinámico (T, X, x) . Como ya hemos indicado, puede variar un poco la definición y cada uno tiene su nombre, según sean para un sistema fluido (T, P, V) o para un sistema magnético (T, H, M) , o eléctrico (T, ϵ, Z) pero siempre se trata de la misma estructura fundamental:

- Coeficiente de dilatación (a $X=\text{cte}$):

$$\alpha_X = \frac{1}{x} \left(\frac{\partial x}{\partial T} \right)_X \quad (6.29)$$

- Compresibilidad isotérmica (a $T=\text{cte}$):

$$k_T = \frac{1}{x} \left(\frac{\partial x}{\partial X} \right)_T \quad (6.30)$$

- Coeficiente piezotérmico (a $x=\text{cte}$):

$$\gamma_x = \frac{1}{X} \left(\frac{\partial X}{\partial T} \right)_x \quad (6.31)$$

El piezotérmico es el más difícil de medir, normalmente se usan los otros y, como no son independientes, el tercero puede calcularse de los dos primeros.

Para el caso de un sistema fluido (P, V, T) quedan en la forma

- Coeficiente de dilatación (a $P=\text{cte}$):

$$\alpha_P = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (6.32)$$

- Compresibilidad isotérmica (a $T=\text{cte}$):

$$k_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (6.33)$$

- Coeficiente piezotérmico (a $V=\text{cte}$):

$$\gamma_V = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad (6.34)$$

Para el caso de sólidos que se deforman principalmente en una dirección (hilos o alambres), muchas veces se prefiere trabajar con el módulo de Young isotérmico (ver definición 6.6), que resulta ser una definición inversa de la

compresibilidad pero cuidado: sólo en una dimensión. Recordemos la definición aquí

$$Y_T = l \left(\frac{\partial \tau}{\partial l} \right)_T = \frac{l}{A} \left(\frac{\partial F}{\partial l} \right)_T \quad (6.35)$$

siendo A la sección transversal del alambre.

Las magnitudes inversas de los coeficientes de compresibilidad se llaman módulos de compresibilidad

$$K = \frac{1}{K_T} = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \quad (6.36)$$

El módulo de compresibilidad K de un sólido está relacionado con su módulo de Young Y_T y el coeficiente de Poisson ν . Cuando hay una variación de tensión $\Delta\tau$ en una dirección, digamos la dirección z , se provoca una deformación en esa dirección, pero también en las otras dos direcciones perpendiculares a z . Las deformaciones relativas en x e y serán iguales y proporcionales con signo contrario a la deformación relativa en z , el coeficiente de proporcionalidad es el coeficiente de Poisson ν

$$-\frac{\Delta x}{x} = -\frac{\Delta y}{y} = \nu \frac{\Delta z}{z} = \nu \frac{\Delta \tau}{Y_T} \quad (6.37)$$

Y se demuestra que

$$K = \frac{Y_T}{3(1-2\nu)} \quad (6.38)$$

En el caso de sistemas magnéticos suele usarse la susceptibilidad magnética:

$$\chi_m = \frac{1}{\mu_0 V} \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_T \quad (6.39)$$

Vamos a hacer ahora una pausa matemática muy sencilla con una función arbitraria de tres variables $F(T, X, x) = \text{cte}$ que tenga un valor constante (representa una ecuación térmica de estado que no conocemos, si la conociéramos podríamos calcular directamente los coeficientes termodinámicos). Su diferencial total es

$$dF = 0 = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{X,x} dT + \left(\frac{\partial F}{\partial X} \right)_{T,x} dX + \left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_{T,X} dx \quad (6.40)$$

Y ahora calculo para $\mathbf{T=cte}$

$$0 = \left(\frac{\partial F}{\partial X}\right)_{T,x} dX + \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_{T,X} dx \quad (6.41)$$

$$0 = \left(\frac{\partial F}{\partial X}\right)_{T,x} \frac{dX}{dx} + \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_{T,X} \quad (6.42)$$

$$\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_{F,T} = - \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_{T,X} / \left(\frac{\partial F}{\partial X}\right)_{T,x} \quad (6.43)$$

Repitamos el cálculo para otras magnitudes constantes, pero esta última ecuación es la que usaremos más tarde. Para $\mathbf{X=cte}$

$$0 = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{X,x} dT + \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_{T,X} dx \quad (6.44)$$

$$0 = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{X,x} \frac{dT}{dx} + \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_{T,X} \quad (6.45)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_{F,X} = - \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_{T,X} / \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{X,x} \quad (6.46)$$

Para $\mathbf{x=cte}$

$$0 = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{X,x} dT + \left(\frac{\partial F}{\partial X}\right)_{T,x} dX \quad (6.47)$$

$$0 = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{X,x} \frac{dT}{dX} + \left(\frac{\partial F}{\partial X}\right)_{T,x} \quad (6.48)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial X}\right)_{F,x} = - \left(\frac{\partial F}{\partial X}\right)_{T,x} / \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{X,x} \quad (6.49)$$

Y ahora calculo el producto

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_T \left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_X \left(\frac{\partial T}{\partial X}\right)_x &= \\ &= \left[- \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_{T,X} \left(\frac{\partial X}{\partial F}\right)_{T,x} \right] \left[- \left(\frac{\partial x}{\partial F}\right)_{T,X} \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{X,x} \right] \\ &\quad \left[- \left(\frac{\partial F}{\partial X}\right)_{T,x} \left(\frac{\partial T}{\partial F}\right)_{X,x} \right] \end{aligned}$$

que sale

$$\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_T \left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_X \left(\frac{\partial T}{\partial X}\right)_x = -1 \quad (6.50)$$

Destacaremos, a efectos de que sea más fácil de recordar, la rotación circular de las variables en la fórmula anterior. Ahora vamos a incluir lo que valen estas parciales en función de los coeficientes termodinámicos:

$$\frac{1}{k_T x} \alpha_X x \frac{1}{\gamma_x X} = -1 \quad (6.51)$$

despejando el coeficiente piezotérmico

$$\gamma_x = -\frac{\alpha_X}{X k_T} \quad (6.52)$$

Aplicado a un sistema fluido

$$\gamma_V = \frac{\alpha_P}{P k_T} \quad (6.53)$$

La aplicación directa de los coeficientes termodinámicos es el cálculo del W en sistemas en que no conocemos la ecuación de estado. Repito: si conociéramos la ecuación de estado (ejemplo $P=F(T,V)$) podríamos calcular directamente las ecuaciones de los coeficientes en función de las variables de estado (ejemplo $\alpha_P \equiv \alpha_P(T, V)$). Pero realmente para calcular W no haría falta el conocimiento de los coeficientes termodinámicos si conociéramos las ecuaciones de estado. Veamos lo que pasa si trabajamos con las variables T, X y queremos calcular un W :

$$dW(T, X) = X dx = X \left[\left(\frac{\partial x}{\partial T} \right)_X dT + \left(\frac{\partial x}{\partial X} \right)_T dX \right] \quad (6.54)$$

$$dW(T, X) = X [\alpha_X x dT + k_T x dX] \quad (6.55)$$

$$dW(T, X) = X x [\alpha_X dT + k_T dX] \quad (6.56)$$

Si conociéramos la ecuación de estado térmica $X(T, x)$ podríamos calcular las derivadas parciales que aparecen en estas ecuaciones, pero siempre podemos recurrir a los coeficientes en la ecuación 6.56 para calcular el trabajo. Esta ecuación se ha denominado por algunos autores como “ecuación generalizada del trabajo”.

De la misma forma que en el caso anterior hemos obtenido la expresión de dx en función de T y X , $dx(T, X)$, podemos encontrar las demás combinaciones posibles:

$$dx(T, X) = \left(\frac{\partial x}{\partial T} \right)_X dT + \left(\frac{\partial x}{\partial X} \right)_T dX$$

$$dX(T, x) = \left(\frac{\partial X}{\partial T} \right)_x dT + \left(\frac{\partial X}{\partial x} \right)_T dx$$

$$dT(X, x) = \left(\frac{\partial T}{\partial X} \right)_x dX + \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)_X dx$$

usando los coeficientes termodinámicos:

$$dx(T, X) = \alpha_X x dT + k_T x dX = x [\alpha_X dT + k_T dX] \quad (6.57)$$

$$dX(T, x) = \gamma_x X dT + \frac{1}{k_T x} dx \quad (6.58)$$

$$dT(X, x) = \frac{1}{\gamma_x X} dX + \frac{1}{\alpha_X x} dx \quad (6.59)$$

6.4. Ecuaciones dU y TdS

Vamos a plantearnos una continuación del final de la pregunta anterior: expresar las ecuaciones de U y S en función de distintas magnitudes. Tenemos en cuenta al cambiar de variables que, si introducimos coordenadas intensivas en U o en S, dejan de ser ecuaciones fundamentales. De todas formas, vamos a hacerlo porque es de interés en muchos casos.

Sea $U \equiv U(x_1, \dots, x_n)$ y vamos a plantearnos la cuestión de cambiar de las variables x_i a otras y_i , y construir entonces $U \equiv U(y_1, \dots, y_n)$.

Esto es inmediato si conocemos las n ecuaciones de transformación:

$$x_i \equiv x_i(y_1, \dots, y_n); \quad i = 1, \dots, n \quad (6.60)$$

Como vamos a trabajar con expresiones diferenciales de la energía no es necesario conocer toda esta información, sino sólo el Jacobiano de la transformación.

$$dU(x_1, \dots, x_n) = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial U}{\partial x_i} \right)_{x_{k \neq i}} dx_i = \sum_{i=1}^n X_i dx_i \quad (6.61)$$

$$dU(y_1, \dots, y_n) = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial U}{\partial y_i} \right)_{y_{k \neq i}} dy_i = \sum_{i=1}^n Y_i dy_i \quad (6.62)$$

$$dU = \sum_{i=1}^n X_i dx_i = \sum_{i=1}^n Y_i dy_i \quad (6.63)$$

Pero cada Y_j vale

$$Y_j = \left(\frac{\partial U}{\partial y_j} \right)_{y_{k \neq j}} = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial U}{\partial x_i} \right)_{x_{k \neq i}} \left(\frac{\partial x_i}{\partial y_j} \right)_{y_{k \neq j}} = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial x_i}{\partial y_j} \right)_{y_{k \neq j}} X_i \quad (6.64)$$

para todo j desde 1, ..., n.

En forma matricial

$$\begin{pmatrix} Y_1 \\ Y_2 \\ \vdots \\ Y_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \left(\frac{\partial x_1}{\partial y_1} \right) & \left(\frac{\partial x_2}{\partial y_1} \right) & \cdots & \left(\frac{\partial x_n}{\partial y_1} \right) \\ \left(\frac{\partial x_1}{\partial y_2} \right) & \left(\frac{\partial x_2}{\partial y_2} \right) & \cdots & \left(\frac{\partial x_n}{\partial y_2} \right) \\ \cdots & \cdots & \ddots & \vdots \\ \left(\frac{\partial x_1}{\partial y_n} \right) & \left(\frac{\partial x_2}{\partial y_n} \right) & \cdots & \left(\frac{\partial x_n}{\partial y_n} \right) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X_1 \\ X_2 \\ \vdots \\ X_n \end{pmatrix} \quad (6.65)$$

Llamando

$$\mathbf{J}(x, y) = \frac{\partial(x_1, \dots, x_n)}{\partial(y_1, \dots, y_n)}$$

al jacobiano de la transformación, queda la relación final

$$\mathbf{Y} = \mathbf{J}(x, y)\mathbf{X} \quad (6.66)$$

Todas las derivadas que aparecen en el jacobiano están relacionadas con capacidades caloríficas, coeficientes termodinámicos y variables de estado, pero muchas veces no es sencillo su cálculo e identificación. Existe otro método de encontrar las expresiones de dU y dS en función de las variables deseadas más intuitivo.

Veamos un caso sencillo: sistema general con 3 variables (sólo 2 independientes debido a la existencia de una ecuación de estado que las liga) (T, X y x). Vamos a intentar encontrar las expresiones de dU y TdS en función de la pareja de variables que nos interese.

Supongamos que hemos decidido **trabajar con** (T, x). Primero empiezo siempre por calcular $dS(T, x)$

$$dS(T, x) = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_x dT + \left(\frac{\partial S}{\partial x} \right)_T dx$$

y nos han aparecido dos derivadas parciales que tenemos que identificar. La primera está obviamente relacionada con la capacidad calorífica del sistema, definida por:

$$C_x = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_x$$

La segunda derivada parcial podemos transformarla mediante una relación de Maxwell (las estudiaremos en el próximo tema)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial x} \right)_T = - \left(\frac{\partial X}{\partial T} \right)_x$$

y esta última está relacionada con el coeficiente piezotérmico

$$\gamma_x = \frac{1}{X} \left(\frac{\partial X}{\partial T} \right)_x$$

entonces

$$dS(T, x) = \frac{C_x}{T} dT - \gamma_x X dx \quad (6.67)$$

$$TdS(T, x) = C_x dT - \gamma_x TX dx \quad (6.68)$$

Esta expresión es la que buscábamos. Nos permite el cálculo del calor cuasi-estático en función de las variables prefijadas. Ahora ya podemos calcular la dU , sólo tendré que sumar $dU = TdS + Xdx$:

$$dU(T, x) = C_x dT - \gamma_x TX dx + X dx$$

$$dU(T, x) = C_x dT + X [1 - \gamma_x T] dx \quad (6.69)$$

Ya tenemos las ecuaciones 6.69 y 6.68 que son dU y TdS en función de las variables que queríamos (T, x) .

Vamos a hacer lo mismo con las **variables (\mathbf{T}, \mathbf{X})** . Primero empiezo por calcular $dS(T, X)$

$$dS(T, X) = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_X dT + \left(\frac{\partial S}{\partial X} \right)_T dX$$

y nos han aparecido dos derivadas parciales que tenemos que identificar. La primera está obviamente relacionada con la capacidad calorífica del sistema, definida por:

$$C_X = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_X$$

La segunda derivada parcial podemos transformarla mediante una relación de Maxwell (las estudiaremos en el próximo tema)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial X} \right)_T = \left(\frac{\partial x}{\partial T} \right)_X$$

y esta última está relacionada con el coeficiente de dilatación

$$\alpha_X = \frac{1}{x} \left(\frac{\partial x}{\partial T} \right)_X$$

entonces

$$dS(T, X) = \frac{C_X}{T} dT + \alpha_X x dX \quad (6.70)$$

$$TdS(T, X) = C_X dT + \alpha_X T x dX \quad (6.71)$$

Esta expresión es la que buscábamos. Nos permite el cálculo del calor cuasi-estático en función de las variables prefijadas. Ahora ya podemos calcular la dU , sólo tendré que sumar $dU = TdS + Xdx$, pero esta última dx la he de introducir en función de (T, X) , ya encontrada en la ecuación 6.57:

$$\begin{aligned} dU(T, X) &= C_X dT + \alpha_X T x dX + X [\alpha_X x dT + k_T x dX] \\ dU(T, X) &= [C_X + \alpha_X X x] dT + x [\alpha_X T + k_T X] dX \end{aligned} \quad (6.72)$$

Ya tenemos las ecuaciones 6.72 y 6.71 que son dU y TdS en función de las variables que queríamos (T, X) .

Finalmente nos queda el tercer caso: **las variables (X, x)** . Es un caso muy especial, puesto que **no está la T** . Primero empiezo siempre por calcular $dS(X, x)$, y voy a tener que introducir la T para llegar a algo:

$$dS(X, x) = \left(\frac{\partial S}{\partial X} \right)_x dX + \left(\frac{\partial S}{\partial x} \right)_X dx$$

y nos han aparecido dos derivadas parciales que tenemos que identificar. Y no podemos, no son nada que sepamos. Pero vamos a introducir T :

$$dS(X, x) = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_x \left(\frac{\partial T}{\partial X} \right)_x dX + \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_X \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)_X dx$$

La primera y tercera están obviamente relacionadas con las capacidades caloríficas del sistema, definidas por:

$$C_x = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_x$$

$$C_X = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_X$$

La segunda derivada parcial está relacionada con el coeficiente piezotérmico

$$\gamma_x = \frac{1}{X} \left(\frac{\partial X}{\partial T} \right)_x$$

y la cuarta con el coeficiente de dilatación

$$\alpha_X = \frac{1}{x} \left(\frac{\partial x}{\partial T} \right)_X$$

entonces

$$dS(X, x) = \frac{C_x}{\gamma_x XT} dX + \frac{C_X}{\alpha_X xT} dx \quad (6.73)$$

$$TdS(X, x) = \frac{C_x}{\gamma_x X} dX + \frac{C_X}{\alpha_X x} dx \quad (6.74)$$

Esta expresión es la que buscábamos. Nos permite el cálculo del calor cuasi-estático en función de las variables prefijadas. Ahora ya podemos calcular la dU , sólo tendré que sumar $dU = TdS + Xdx$:

$$dU(X, x) = \frac{C_x}{\gamma_x X} dX + \frac{C_X}{\alpha_X x} dx + Xdx$$

$$dU(X, x) = \frac{C_x}{\gamma_x X} dX + \left[X + \frac{C_X}{\alpha_X x} \right] dx \quad (6.75)$$

Ya tenemos las ecuaciones 6.75 y 6.74 que son dU y TdS en función de las variables que queríamos (X, x).

Podemos escribir un ejemplo para un sistema fluido (P, V, T). Recordemos que $x = V$ y $X = -P$. Entonces:

$$TdS(T, V) = C_V dT + \gamma_V TPdV \quad (6.76)$$

$$dU(T, V) = C_V dT - P[1 - \gamma_V T] dV \quad (6.77)$$

$$TdS(T, P) = C_P dT - \alpha_P TVdP \quad (6.78)$$

$$dU(T, P) = [C_P - \alpha_P PV] dT - V[\alpha_P T - k_T P] dP \quad (6.79)$$

$$TdS(P, V) = \frac{C_V}{\gamma_V P} dP + \frac{C_P}{\alpha_P V} dV \quad (6.80)$$

$$dU(P, V) = \frac{C_V}{\gamma_V P} dP + \left[\frac{C_P}{\alpha_P V} - P \right] dV \quad (6.81)$$

6.5. Ley de Mayer

Una cuestión significativa es obtener una relación entre las dos capacidades caloríficas más interesantes y medidas: la capacidad calorífica a fuerza constante y a deformación constante.

$$C_x = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_x$$

$$C_X = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_X$$

para esclarecer esta relación vamos a partir de las ecuaciones TdS que ya hemos encontrado, en particular usaremos las dadas por las ecuaciones 6.68 y 6.71:

$$\begin{aligned}TdS(T, x) &= C_x dT - \gamma_x T X dx \\TdS(T, X) &= C_X dT + \alpha_X T x dX\end{aligned}$$

Restando las dos expresiones resulta:

$$0 = (C_X - C_x) dT + \alpha_X T x dX + \gamma_x T X dx \quad (6.82)$$

o, lo que es lo mismo:

$$dT = -\frac{\alpha_X T x}{(C_X - C_x)} dX - \frac{\gamma_x T X}{(C_X - C_x)} dx \quad (6.83)$$

Podemos sacar dos conclusiones que veremos que son equivalentes:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial X}\right)_x = -\frac{\alpha_X T x}{(C_X - C_x)} \quad (6.84)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_X = -\frac{\gamma_x T X}{(C_X - C_x)} \quad (6.85)$$

Pero estas parciales las conocemos:

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial T}{\partial X}\right)_x &= \frac{1}{\gamma_x X} \\ \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_X &= \frac{1}{\alpha_X x}\end{aligned}$$

de donde resulta

$$\left(\frac{\partial T}{\partial X}\right)_x = -\frac{\alpha_X T x}{(C_X - C_x)} = \frac{1}{\gamma_x X} \quad (6.86)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_X = -\frac{\gamma_x T X}{(C_X - C_x)} = \frac{1}{\alpha_X x} \quad (6.87)$$

Despejando la diferencia de capacidades caloríficas, ambas expresiones conducen a:

$$C_X - C_x = -\alpha_X \gamma_x T x X \quad (6.88)$$

esta es la **relación de Mayer generalizada**. Recordando la relación 6.52, $\gamma_x = -\frac{\alpha_X}{X k_T}$ podemos expresarla en función de otros coeficientes:

$$C_X - C_x = -\alpha_X \gamma_x T x X = \frac{\alpha_X^2 T x}{k_T} = \gamma_x^2 k_T T x X^2 \quad (6.89)$$

Vamos a poner un ejemplo: supongamos el caso bien conocido del gas ideal, con ecuación térmica de estado $PV = nRT$, que implica que $\alpha_P = 1/T$, $k_T = 1/P$ y $\gamma_V = 1/T$, y la relación de Mayer para (P,V,T) es

$$C_P - C_V = \frac{\alpha_P^2 TV}{k_T} = \frac{PVT}{T^2} = \frac{PV}{T} = nR$$

o, en magnitudes por mol, calores molares:

$$c_P - c_V = R$$

6.6. Teorema de Reech

Otra relación muy útil entre dos magnitudes aparentemente sin conexión: las capacidades caloríficas y las compresibilidades. En efecto, no son independientes. Tomemos como punto de partida la ecuación $TdS(X, x)$ (ecuación 6.74)

$$TdS(X, x) = \frac{C_x}{\gamma_x X} dX + \frac{C_X}{\alpha_X x} dx$$

voy a despejar dx

$$TdS(X, x) - \frac{C_x}{\gamma_x X} dX = \frac{C_X}{\alpha_X x} dx$$

$$dx = \frac{\alpha_X x T}{C_X} dS - \frac{C_x \alpha_X x}{C_X \gamma_x X} dX$$

Entonces

$$\left(\frac{\partial x}{\partial X} \right)_s = - \frac{C_x \alpha_X x}{C_X \gamma_x X} = \frac{C_x k_T x}{C_X} \quad (6.90)$$

donde he usado que $\gamma_x = -\frac{\alpha_X}{X k_T}$. Pero esta parcial esta relacionada con el coeficiente de compresibilidad adiabático:

$$k_S = \frac{1}{x} \left(\frac{\partial x}{\partial X} \right)_s$$

entonces

$$\left(\frac{\partial x}{\partial X} \right)_s = \frac{C_x k_T x}{C_X} = k_S x \quad (6.91)$$

y obtenemos finalmente la relación denominada **teorema de Reech**:

$$\frac{C_x}{C_X} = \frac{k_S}{k_T} \quad (6.92)$$

Tema 7

Potenciales termodinámicos

7.1. Transformadas de Legendre

Observaciones antes de comenzar: vamos a suponer que trabajamos con funciones convexas o cóncavas. En Termodinámica del equilibrio, funciones como la U son siempre convexas, o cómo la S siempre cóncavas. Si tienen un máximo ha de ser global, si un mínimo lo mismo (al menos en el rango de variación del conjunto de magnitudes en que trabajamos). Una función convexa puede verse en la figura 7.1 y tiene la propiedad:

$$f(\lambda x + (1 - \lambda)y) \leq \lambda f(x) + (1 - \lambda)f(y); \quad 0 < \lambda < 1$$

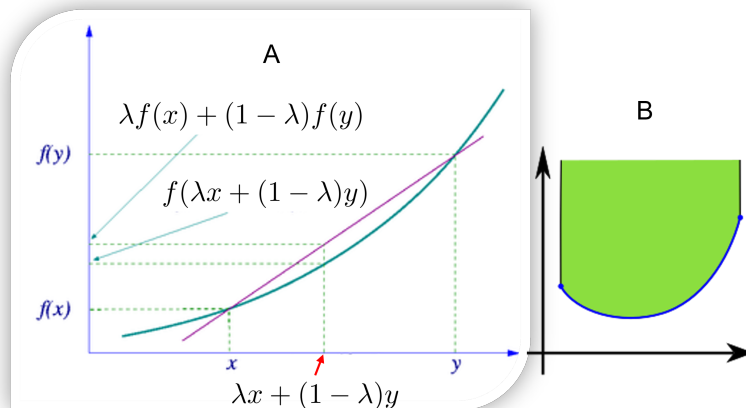


Figura 7.1: Función convexa

Una transformada de Legendre se aplica a funciones convexas (cóncavas).

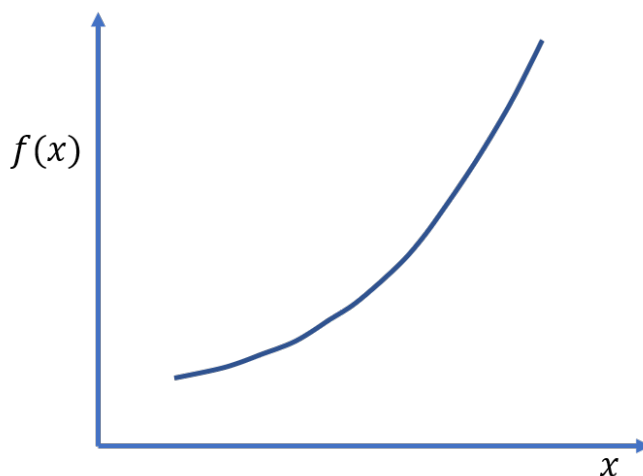


Figura 7.2: curva en un plano $f(x)$

Consideremos el siguiente problema: tenemos una función $f(x_1, \dots, x_n)$ y queremos buscar una transformación “uno a uno”, tal que una o más de las diferenciales $X_i = \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)_{x_{k \neq i}}$ sean ahora nuevas variables independientes en lugar de las x_i .

La condición de “uno a uno” quiere expresar la exigencia de que a partir de la función transformada podamos reconstruir la función de partida de forma única; en otras palabras conservar toda la información. Es esencial que la transformación conserve el contenido matemático y la correspondiente información física.

Vamos a ilustrar el problema y su solución con un ejemplo muy simple con una función de una sola variable.

Sea la función: $f \equiv f(x)$, como vemos es una curva en el plano (ver figura 7.2). El gradiente para cada valor de x es

$$X = \frac{df}{dx} = f'(x)$$

En esta última ecuación despejo $x \equiv x(X)$, y la sustituyo en $f(x)$ obteniendo la función $f(X)$. Ya he realizado el cambio de variable que deseaba. Las dos funciones pueden verse en la figura 7.3.

La pregunta importante es ahora: ¿puedo obtener la curva original $f(x)$ a partir de la información contenida en la curva de $f(X)$? Pero $f(X)$ es una ecuación diferencial de orden 1; se puede integrar, pero su solución es una

familia de curvas, no una curva única.

$$f(x, C) = \int \left[X \left(\frac{dX}{dx} \right)^{-1} \right]_{x=f^{-1}(X)} dX + C$$

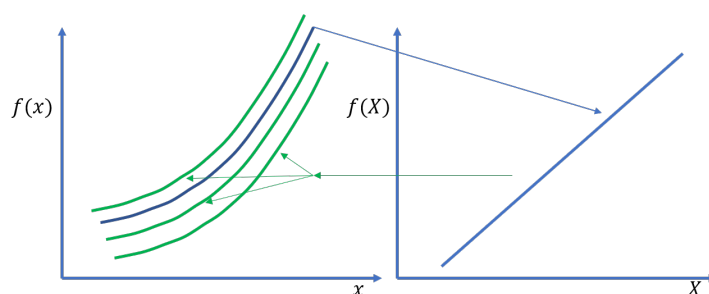


Figura 7.3: Cambio de variables en una función $f(x)$, izquierda, por $f(X)$, derecha, funciones en color azul. La X es la pendiente de la curva f en cada punto.

En la figura 7.3 hemos dibujado como, al volver atrás el proceso, la solución es toda una familia de curvas diferenciada en una constante. No podemos recuperar la información original.

Un simple cambio de variable no sirve. La solución que buscamos se basa en el hecho de que una curva puede mirarse como el lugar geométrico de puntos (x, y) que satisfacen la condición $(x, f(x))$, o también como la envolvente de una familia de tangentes a $f(x)$, como podemos ver en la figura 7.4.

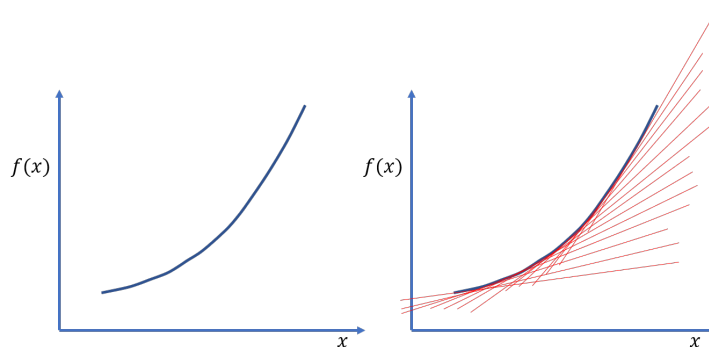


Figura 7.4: Descripción equivalente de una curva: clásica y por envolventes.

Hay que establecer una transformación entre el plano $(x, f(x))$ y otra función $\psi(X)$, donde la X es la pendiente, como antes, pero $\psi(X)$ es la ordenada en el origen para cada pendiente X . Esta función $\psi(X)$ nos da información

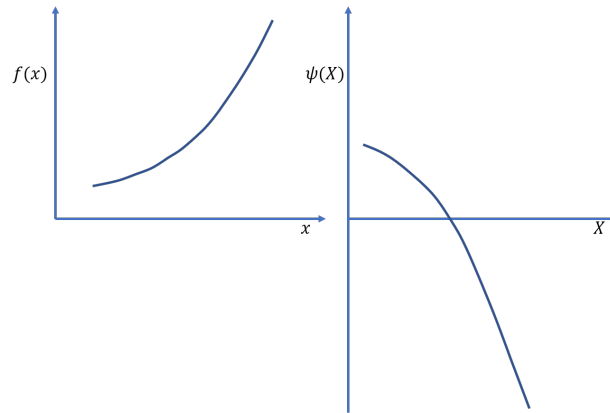


Figura 7.5: Función $f(x)$ y la función $\psi(X)$ con toda la información de sus envolventes.

sobre todas las tangentes a la curva en cada punto. La comparación entre las dos funciones podemos verla en la figura 7.5.

Vamos a repetir otra vez el cambio de variables que se produce: si trabajamos con $f(x)$ tenemos como información para cada x el valor de la función $f(x)$, trabajando con $\psi(X)$, ocurre lo mismo, tenemos para cada X el valor de la función $\psi(X)$. Como vemos hay un cambio de representación total en la variable independiente y en el valor de la función. La conexión estriba en que la función $\psi(X)$ nos está dando la ordenada en el origen para cada pendiente X , dibujando $\psi(X)$ para todo X , estamos dibujando todas las envolventes de la curva original y, por tanto, podemos reconstruirla sin perder información. Ahora vamos a plantearnos cómo la construimos. El proceso completo podemos verlo en la figura 7.6.

Como se ve en la figura 7.6, en cada punto P de la curva $f(x)$ la pendiente X está dada por:

$$X = \frac{df}{dx} = \frac{f(x) - \psi}{x} \quad (7.1)$$

donde ψ es el valor de la ordenada en el origen de la pendiente en ese punto.

Llamaremos transformada de Legendre de la función $f(x)$ a la función $\psi(X)$ definida como

$$\psi(X) = f(x) - Xx = f(x) - x \left(\frac{df}{dx} \right) \quad (7.2)$$

Vamos a hacer una observación importante para recordar: como

$$\psi(X) = f(x) - Xx$$

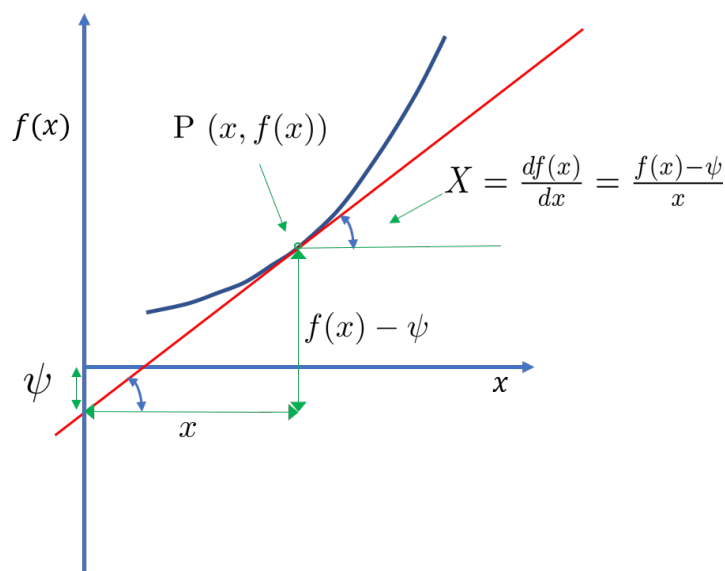


Figura 7.6: Construcción de una transformada de Legendre.

entonces

$$d\psi(X) = df(x) - Xdx - x dX$$

pero $df(x) = Xdx$, con lo cual $d\psi(X) = -x dX$, y finalmente encontramos:

$$x = -\frac{d\psi(X)}{dX}$$

Es importante recordar que la derivada de $f(x)$ nos conduce a X , pero la derivada de $\psi(X)$ nos lleva a $-x$. Este cambio en el signo es lo que hay que recordar para que no conduzca a errores.

Explicaremos despacio cómo se calcula la transformada y su inversa.

- Si partimos de $f(x)$ el proceso es simple: se calcula

$$X = \frac{df}{dx} \rightarrow X \equiv X(x)$$

y ahora despejo $x \equiv x(X)$, con lo cual puedo eliminar todas las x de la ecuación

$$\psi(X) = f(x) - Xx$$

y calcular efectivamente $\psi(X)$.

- Si conozco $\psi(X)$, sólo tengo que calcular

$$x = -\frac{d\psi(X)}{dX}$$

y ahora despejar $X \equiv X(x)$, con lo cual puedo eliminar todas las X en la ecuación:

$$f(x) = \psi(X) + Xx$$

y calcular efectivamente $f(x)$.

Obviamente la transformada sólo es posible si x es función de X , esto es, se cumplen las tres siguientes condiciones equivalentes:

$$\frac{dX}{dx} \neq 0$$

$$\frac{d^2 f(x)}{dx^2} \neq 0$$

$$\frac{d^2 \psi(X)}{dX^2} \neq 0$$

Los casos en que esto no se verifica han de ser considerados aparte.

Vamos a generalizar la transformada de Legendre para una función de n variables. Sea $f(x_1, \dots, x_n)$; en estos casos tenemos libertad para transformar una, dos y hasta n variables. Vamos a definir la transformada de Legendre de la función f de orden k (transforma k variables y las demás las deja como están) como:

$$\psi_k(X_1, \dots, X_k, x_{k+1}, \dots, x_n) = f(x_1, \dots, x_n) - \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)_{x_j \neq i} x_i \quad (7.3)$$

$$\psi_k(X_1, \dots, X_k, x_{k+1}, \dots, x_n) = f(x_1, \dots, x_n) - \sum_{i=1}^k X_i x_i \quad (7.4)$$

Todo funciona exactamente como en el caso de una sola variable:

- Si partimos de $f(x_1, \dots, x_n)$ el proceso es simple: se calculan

$$X_i = \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)_{x_k \neq i} \rightarrow X_i \equiv X_i(x_1, \dots, x_n), \quad i = 1, \dots, k$$

y ahora, en este sistema de k ecuaciones, despejo todos los

$$x_i \equiv x_i(X_1, \dots, X_k, x_{k+1}, \dots, x_n), \quad i = 1, \dots, k$$

con lo cual puedo eliminar x_1, \dots, x_k de la ecuación 7.4 y calcular efectivamente $\psi_k(X_1, \dots, X_k, x_{k+1}, \dots, x_n)$.

- Si conozco $\psi_k(X_1, \dots, X_k, x_{k+1}, \dots, x_n)$, sólo tengo que calcular

$$x_i = - \left(\frac{\partial \psi_k}{\partial X_i} \right)_{X_{k \neq i}, x_k} \rightarrow x_i \equiv x_i(X_1, \dots, X_k, x_{k+1}, \dots, x_n), \quad i = i, \dots, k$$

y ahora, en este sistema de k ecuaciones, despejo todos los

$$X_i \equiv X_i(x_1, \dots, x_n), \quad i = i, \dots, k$$

con lo cual puedo eliminar todas las X_1, \dots, X_k en la ecuación

$$f(x_1, \dots, x_n) = (X_1, \dots, X_k, x_{k+1}, \dots, x_n) + \sum_{i=1}^k X_i x_i$$

y calcular efectivamente $f(x_1, \dots, x_n)$.

Para que todo esto funcione tengo que poder despejar las x_i en función de las X_i y viceversa. La condición suficiente para la existencia de esta transformación es

$$\frac{\partial(X_1, \dots, X_k)}{\partial(x_1, \dots, x_k)} = \left(\frac{\partial^2 f}{\partial x_i \partial x_j} \right)_{\forall i, j=1, \dots, k} \neq 0$$

el Jacobiano de la transformación ha de ser diferente de cero.

7.2. Potenciales Termodinámicos

Ya hemos indicado que la ecuación fundamental contiene, tanto en la representación entrópica como en la energética, el máximo posible de información sobre el sistema que representa. No obstante, el hecho de que en la ecuación aparezcan únicamente parámetros extensivos acarrea dificultades.

En general, los parámetros extensivos no son controlables y medibles con facilidad. A veces no son en absoluto ni controlables ni medibles; no existe un aparato que mida la entropía de un sistema, tampoco es posible controlar la entropía o el volumen de una fase abierta de un sistema.

Por otro lado, los parámetros intensivos en la representación energía son fácilmente medibles y controlables.

El reto que nos planteamos ahora es el siguiente:

Debemos transformar la ecuación fundamental para introducir variables intensivas, pero de forma que mantenga toda su información.

Problema que, como ya sabemos, se resuelve mediante las transformadas de Legendre.

En el caso más general, la energía interna del sistema vendrá dada en función de la entropía S , todas las variables de deformación x_i que pueden ser m y todos los números de moles n_i de los c componentes del sistema. Vamos a adoptar una notación unificada y llamarles a todas estas variables x_i , son $1+m+c = n$ variables extensivas. Las correspondientes intensivas son: la T , las mecánicas $X_i; i = 1, \dots, m$ y los potenciales químicos $\mu_i, i = 1, \dots, c$; todas ellas las denominaremos X_i .

La ecuación fundamental en términos de las variables generalizadas es

$$U \equiv U(x_1, \dots, x_n) \quad (7.5)$$

recordemos que la ecuación fundamental depende de todas las variables extensivas del sistema, y las variables intensivas son

$$X_i = \left(\frac{\partial U}{\partial x_i} \right)_{x_j \neq i} \quad (7.6)$$

la ecuación fundamental en forma diferencial (ecuación de Gibbs) queda

$$dU = \sum_{i=1}^n X_i dx_i \quad (7.7)$$

Las transformadas de Legendre de la ecuación fundamental en la representación energía se llaman potenciales termodinámicos, por tanto la definición general de un potencial termodinámico de orden k se corresponde con **la transformada de Legendre de la ecuación fundamental en lenguaje energía U , transformando k variables extensivas en sus correspondientes intensivas**:

$$\Psi_k(X_1, \dots, X_k, x_{k+1}, \dots, x_n) = U(x_1, \dots, x_n) - \sum_{i=1}^k X_i x_i \quad (7.8)$$

La condición para que esta función exista es

$$|U_{ij}| = \frac{\partial(X_1, \dots, X_k)}{\partial(x_1, \dots, x_k)} \neq 0$$

la nueva función Ψ_k es ahora una ecuación fundamental en una nueva representación. Mantiene toda la información contenida en U , pero ahora en función de algunas variables intensivas.

Ya conocemos la ecuación fundamental en la nueva representación, vamos a calcular la ecuación de Gibbs correspondiente diferenciando esa ecuación fundamental 7.8:

$$d\Psi_k = dU - \sum_{i=1}^k X_i dx_i - \sum_{i=1}^k x_i dX_i$$

Recordando la que vale dU , ecuación 7.7, obtenemos

$$d\Psi_k = \sum_{i=1}^n X_i dx_i - \sum_{i=1}^k X_i dx_i - \sum_{i=1}^k x_i dX_i = - \sum_{i=1}^k x_i dX_i + \sum_{i=k+1}^n X_i dx_i$$

La ecuación de Gibbs es

$$d\Psi_k = - \sum_{i=1}^k x_i dX_i + \sum_{i=k+1}^n X_i dx_i \quad (7.9)$$

Tenemos que darnos cuenta que, por definición, la Ψ_k es homogénea de grado 1 en sus parámetros extensivos. Para verlo, calculemos primero la ecuación de Euler. De la ecuación 7.8 usando la ecuación de Euler de la U queda

$$\Psi_k = U - \sum_{i=1}^k X_i x_i = \sum_{i=1}^n X_i x_i - \sum_{i=1}^k X_i x_i = \sum_{i=k+1}^n X_i x_i$$

La ecuación de Euler para Ψ_k es

$$\Psi_k = \sum_{i=k+1}^n X_i x_i \quad (7.10)$$

y es evidente que

$$\begin{aligned} \Psi_k(X_1, \dots, X_k, \lambda x_{k+1}, \lambda x_n) &= \sum_{i=k+1}^n X_i \lambda x_i = \\ &= \lambda \sum_{i=k+1}^n X_i x_i = \lambda \Psi_k(X_1, \dots, X_k, x_{k+1}, x_n) \end{aligned}$$

A partir de Ψ_k podemos calcular los valores de las variables intensivas y extensivas que ahora no son variables independientes:

$$x_i = - \left(\frac{\partial \Psi_k}{\partial X_i} \right)_{X_{j \neq i}, x_j} ; i = 1, \dots, k \quad (7.11)$$

$$X_i = \left(\frac{\partial \Psi_k}{\partial x_i} \right)_{X_j, x_{j \neq i}} ; i = k + 1, \dots, n \quad (7.12)$$

Si diferenciamos la ecuación de Euler 7.10 resulta

$$d\Psi_k = \sum_{i=k+1}^n X_i dx_i + \sum_{i=k+1}^n x_i dX_i \quad (7.13)$$

y ahora le restamos la ecuación de Gibbs 7.9, obtenemos

$$0 = \sum_{i=1}^n x_i dX_i \quad (7.14)$$

que es, otra vez, la ecuación de Gibbs-Duhem.

Consideremos el caso curioso en que transformamos todas las variables extensivas en intensivas, i.e., $k = n$. Fijémonos en el resultado que obtenemos para Ψ_n en la ecuación de Euler:

$$\Psi_n = 0$$

El sorprendente hecho (sólo aparentemente) de que la transformada de Legendre de orden n de la ecuación fundamental sea idénticamente nula es consecuencia directa de que la ecuación fundamental y sus transformadas son homogéneas de orden 1 en las variables extensivas. Físicamente quiere decir que, al menos, una variable extensiva es necesaria para la descripción de un sistema.

7.3. Relaciones de Maxwell

Si una función $f(x, y)$ es una diferencial exacta entonces no importa el camino por el que calculemos sus derivadas,

$$\left(\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} \right) = \left(\frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} \right)$$

En nuestro caso, los potenciales termodinámicos son funciones de estado, por lo tanto todas sus derivadas segundas con respecto a cualquier par de sus variables han de satisfacer la condición anterior que denominaremos relación de Maxwell.

Dado que $\Psi_k(X_1, \dots, X_k, x_{k+1}, \dots, x_n)$ depende de distinto tipo de variables, pueden darse 3 casos diferentes:

- Derivo respecto de dos variables intensivas

$$\left(\frac{\partial^2 \Psi_k}{\partial X_i \partial X_j} \right) ; 1 \leq i, j \leq k$$

$$\left(\frac{\partial^2 \Psi_k}{\partial X_i \partial X_j} \right) = - \left(\frac{\partial x_j}{\partial X_i} \right) = - \left(\frac{\partial x_i}{\partial X_j} \right) = \left(\frac{\partial^2 \Psi_k}{\partial X_j \partial X_i} \right)$$

Encontramos la relación de Maxwell

$$\left(\frac{\partial x_j}{\partial X_i} \right)_{X_m \neq i, x_m} = \left(\frac{\partial x_i}{\partial X_j} \right)_{X_m \neq j, x_m} \quad (7.15)$$

- Derivo respecto de dos variables extensivas

$$\left(\frac{\partial^2 \Psi_k}{\partial x_i \partial x_j} \right) ; k+1 \leq i, j \leq n$$

$$\left(\frac{\partial^2 \Psi_k}{\partial x_i \partial x_j} \right) = \left(\frac{\partial X_j}{\partial x_i} \right) = \left(\frac{\partial X_i}{\partial x_j} \right) = \left(\frac{\partial^2 \Psi_k}{\partial x_j \partial x_i} \right)$$

Encontramos la relación de Maxwell

$$\left(\frac{\partial X_j}{\partial x_i} \right)_{X_m, x_m \neq i} = \left(\frac{\partial X_i}{\partial x_j} \right)_{X_m, x_m \neq j} \quad (7.16)$$

- Una es intensiva, la otra extensiva

$$\left(\frac{\partial^2 \Psi_k}{\partial X_i \partial x_j} \right) ; 1 \leq i \leq k, k+1 \leq j \leq n$$

$$\left(\frac{\partial^2 \Psi_k}{\partial X_i \partial x_j} \right) = \left(\frac{\partial X_j}{\partial X_i} \right) = - \left(\frac{\partial x_i}{\partial x_j} \right) = \left(\frac{\partial^2 \Psi_k}{\partial x_j \partial X_i} \right)$$

Encontramos la relación de Maxwell

$$\left(\frac{\partial X_j}{\partial X_i} \right)_{X_m \neq i, x_m} = - \left(\frac{\partial x_i}{\partial x_j} \right)_{X_m, x_m \neq j} \quad (7.17)$$

Como podemos ver, las posibles relaciones de Maxwell son muchas: hay tantas como número de parejas posibles se pueden formar con las n variables del sistema, i.e. $n(n-1)/2$ relaciones. Y esto para cada posible potencial termodinámico que definamos en nuestro sistema.

7.4. Ecuaciones de Gibbs-Helmholtz

Vamos a estudiar la posibilidad de obtener un potencial termodinámico en función de otro. Sea $k > j$ y supongamos que queremos obtener $\Psi_k(X_1, \dots, X_k, x_{k+1}, x_n)$ en función de $\Psi_j(X_1, \dots, X_j, x_{j+1}, x_n)$. Evidentemente, a partir de Ψ_j tenemos que transformar las extensivas que faltan hasta llegar de $j \rightarrow k$

$$\Psi_k(X_1, \dots, X_j, \dots, X_k, x_{k+1}, \dots, x_n) =$$

$$= \Psi_j(X_1, \dots, X_j, x_{j+1}, \dots, x_k, \dots, x_n) - \sum_{i=j+1}^k X_i x_i \quad (7.18)$$

Expresión que podemos poner de varias maneras teniendo en cuenta que

$$x_i = - \left(\frac{\partial \Psi_k}{\partial X_i} \right)_{X_{m \neq i}, x_m}, i = 1, \dots, k; X_i = \left(\frac{\partial \Psi_k}{\partial x_i} \right)_{X_m, x_{m \neq i}}, i = k + 1, \dots, n$$

$$x_i = - \left(\frac{\partial \Psi_j}{\partial X_i} \right)_{X_{m \neq i}, x_m}, i = 1, \dots, j; X_i = \left(\frac{\partial \Psi_j}{\partial x_i} \right)_{X_m, x_{m \neq i}}, i = j + 1, \dots, n$$

Entonces

$$\begin{aligned} \Psi_k &= \Psi_j - \sum_{i=j+1}^k X_i x_i = \Psi_j - \sum_{i=j+1}^k x_i \left(\frac{\partial \Psi_j}{\partial x_i} \right)_{X_m, x_{m \neq i}} = \\ &= \Psi_j + \sum_{i=j+1}^k X_i \left(\frac{\partial \Psi_k}{\partial X_i} \right)_{X_{m \neq i}, x_m} \end{aligned} \quad (7.19)$$

Estas ecuaciones que expresan unos potenciales en función de otros se denominan ecuaciones de Gibbs-Helmholtz.

Como resumen, para $k > j$ las ecuaciones de Gibbs-Helmholtz pueden sintetizarse:

$$\Psi_k = \Psi_j - \sum_{i=j+1}^k x_i \left(\frac{\partial \Psi_j}{\partial x_i} \right)_{X_m, x_{m \neq i}} = \Psi_j + \sum_{i=j+1}^k X_i \left(\frac{\partial \Psi_k}{\partial X_i} \right)_{X_{m \neq i}, x_m} \quad (7.20)$$

$$\Psi_j = \Psi_k + \sum_{i=j+1}^k x_i \left(\frac{\partial \Psi_j}{\partial x_i} \right)_{X_m, x_{m \neq i}} = \Psi_k - \sum_{i=j+1}^k X_i \left(\frac{\partial \Psi_k}{\partial X_i} \right)_{X_{m \neq i}, x_m} \quad (7.21)$$

El caso práctico más interesante es aquel en que $k=j+1$ (sólo transformamos la x_k para usar X_k):

$$\Psi_k = \Psi_j - x_k \left(\frac{\partial \Psi_j}{\partial x_k} \right)_{X_m, x_{m \neq k}} = \Psi_j + X_k \left(\frac{\partial \Psi_k}{\partial X_k} \right)_{X_{m \neq k}, x_m} \quad (7.22)$$

$$\Psi_j = \Psi_k + x_k \left(\frac{\partial \Psi_j}{\partial x_k} \right)_{X_m, x_{m \neq k}} = \Psi_k - X_k \left(\frac{\partial \Psi_k}{\partial X_k} \right)_{X_{m \neq k}, x_m} \quad (7.23)$$

Todas estas ecuaciones fueron obtenidas independientemente por primera vez por Gibbs y Helmholtz, de ahí su denominación en la actualidad.

7.5. Potenciales Termodinámicos para un sistema fluido (T,P,V)

Vamos a trabajar con la ecuación fundamental de un sistema expresando explícitamente las variables extensivas con las que trabajamos. Efectuaremos los cálculos sencillos para un sistema fluido (P, V) multicomponente (c componentes). Para este sistema la energía será función de

$$U(S, V, n_1, \dots, n_c) \quad (7.24)$$

Y ya conocemos todo el desarrollo de la termodinámica de Gibbs para este sistema en representación energía:

$$\text{Ec. de Gibbs: } dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^c \mu_i dn_i \quad (7.25)$$

$$\text{Ec. Euler: } U = TS - PV + \sum_{i=1}^c \mu_i n_i \quad (7.26)$$

Y las ecuaciones de estado son

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_k} \quad (7.27)$$

$$-P = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_k} \quad (7.28)$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_{k \neq i}} \quad (7.29)$$

Todos estos resultados son los correspondientes a la representación energía, con $U(S, V, n_1, \dots, n_c)$. Imaginemos que no queremos trabajar con la S sino con la T .

Efectuamos la transformada de Legendre de $U(S, V, n_1, \dots, n_c)$ cambiando la variable S por la T , obtendremos un nuevo potencial termodinámico $\Psi_1 \equiv F \equiv F(T, V, n_1, \dots, n_c) \equiv A(T, V, n_1, \dots, n_c)$ que denominaremos **energía de Helmholtz**.

La energía de Helmholtz es también denominada función de Helmholtz, energía libre de Helmholtz o función trabajo.

La energía de Helmholtz fue desarrollada por Hermann von Helmholtz, un físico alemán, y suele denominarse con la letra F (del inglés “Free”, libre). Sin embargo, la IUPAC recomienda el uso de la letra A (del alemán “Arbeit”, trabajo) y el uso del nombre “energía de Helmholtz”.

Efectuemos la transformada

$$F(\mathbf{T}, V, n_1, \dots, n_c) = U(\mathbf{S}, V, n_1, \dots, n_c) - \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_k} S = U - TS \quad (7.30)$$

Entonces, introduciendo la ecuación de Euler para U , obtenemos la ecuación de Euler para F

$$F(T, V, n_1, \dots, n_c) = TS - PV + \sum_{i=1}^c \mu_i n_i - TS = -PV + \sum_{i=1}^c \mu_i n_i \quad (7.31)$$

Diferenciando F y usando la ecuación de Gibbs para U obtendremos la ecuación de Gibbs para F

$$\begin{aligned} dF &= dU - TdS - SdT = TdS - PdV + \sum_{i=1}^c \mu_i dn_i - TdS - SdT = \\ &= -SdT - PdV + \sum_{i=1}^c \mu_i dn_i \quad (7.32) \end{aligned}$$

y ahora es fácil obtener las ecuaciones de estado

$$-S = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, n_k}; \quad -P = \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, n_k}; \quad \mu_i = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_k \neq i} \quad (7.33)$$

Imaginemos que no queremos trabajar con la V sino con la P .

Efectuamos la transformada de Legendre de $U(S, V, n_1, \dots, n_c)$ cambiando la variable V por la P , obtendremos un nuevo potencial termodinámico $H \equiv H(S, P, n_1, \dots, n_c)$ que denominaremos **entalpía** (del griego, agregar calor).

En la historia de la termodinámica se han utilizado distintos términos para denotar esta función. pero el primero que definió y utilizó el término “entalpía” fue el neerlandés Heike Kamerlingh Onnes , a principios del siglo XX.

Efectuemos la transformada

$$H(S, \mathbf{P}, n_1, \dots, n_c) = U(S, \mathbf{V}, n_1, \dots, n_c) - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_k} V = U + PV \quad (7.34)$$

Entonces, introduciendo la ecuación de Euler para U , obtenemos la ecuación de Euler para H

$$\begin{aligned} H(S, P, n_1, \dots, n_c) &= U + PV = TS - PV + \sum_{i=1}^c \mu_i n_i + PV = \\ &= TS + \sum_{i=1}^c \mu_i n_i \quad (7.35) \end{aligned}$$

Diferenciando H y usando la ecuación de Gibbs para U obtendremos la ecuación de Gibbs para H

$$\begin{aligned} dH &= dU + PdV + VdP = TdS - PdV + \sum_{i=1}^c \mu_i dn_i + PdV + VdP = \\ &= TdS + VdP + \sum_{i=1}^c \mu_i dn_i \quad (7.36) \end{aligned}$$

y ahora es fácil obtener las ecuaciones de estado

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_{P, n_k}; \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_{S, n_k}; \quad \mu_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, P, n_k \neq i} \quad (7.37)$$

Imaginemos que no queremos trabajar ni con S ni con V , queremos trabajar con la T y P .

Efectuamos la transformada de Legendre de $U(S, V, n_1, \dots, n_c)$ cambiando las variables (S, V) por las (T, P) , obtendremos un nuevo potencial termodinámico $G \equiv G(T, P, n_1, \dots, n_c)$ que denominaremos **energía de Gibbs**.

La energía de Gibbs, originalmente llamada energía disponible, fue desarrollada en la década de 1870 por el científico estadounidense Josiah Willard Gibbs. También se denomina energía libre de Gibbs y función de Gibbs. La denominación energía de Gibbs es el nombre recomendado por IUPAC frente a energía libre de Gibbs; también es conocida como entalpía libre para distinguirla de la energía libre de Helmholtz.

Efectuemos la transformación:

$$\begin{aligned} G(\mathbf{T}, \mathbf{P}, n_1, \dots, n_c) &= U(\mathbf{S}, \mathbf{V}, n_1, \dots, n_c) - \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_k} S - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_k} V = \\ &= U - TS + PV \quad (7.38) \end{aligned}$$

Entonces, introduciendo la ecuación de Euler para U , obtenemos la ecuación de Euler para H

$$\begin{aligned} G(T, P, n_1, \dots, n_c) &= U - TS + PV = TS - PV + \sum_{i=1}^c \mu_i n_i - TS + PV = \\ &= \sum_{i=1}^c \mu_i n_i \quad (7.39) \end{aligned}$$

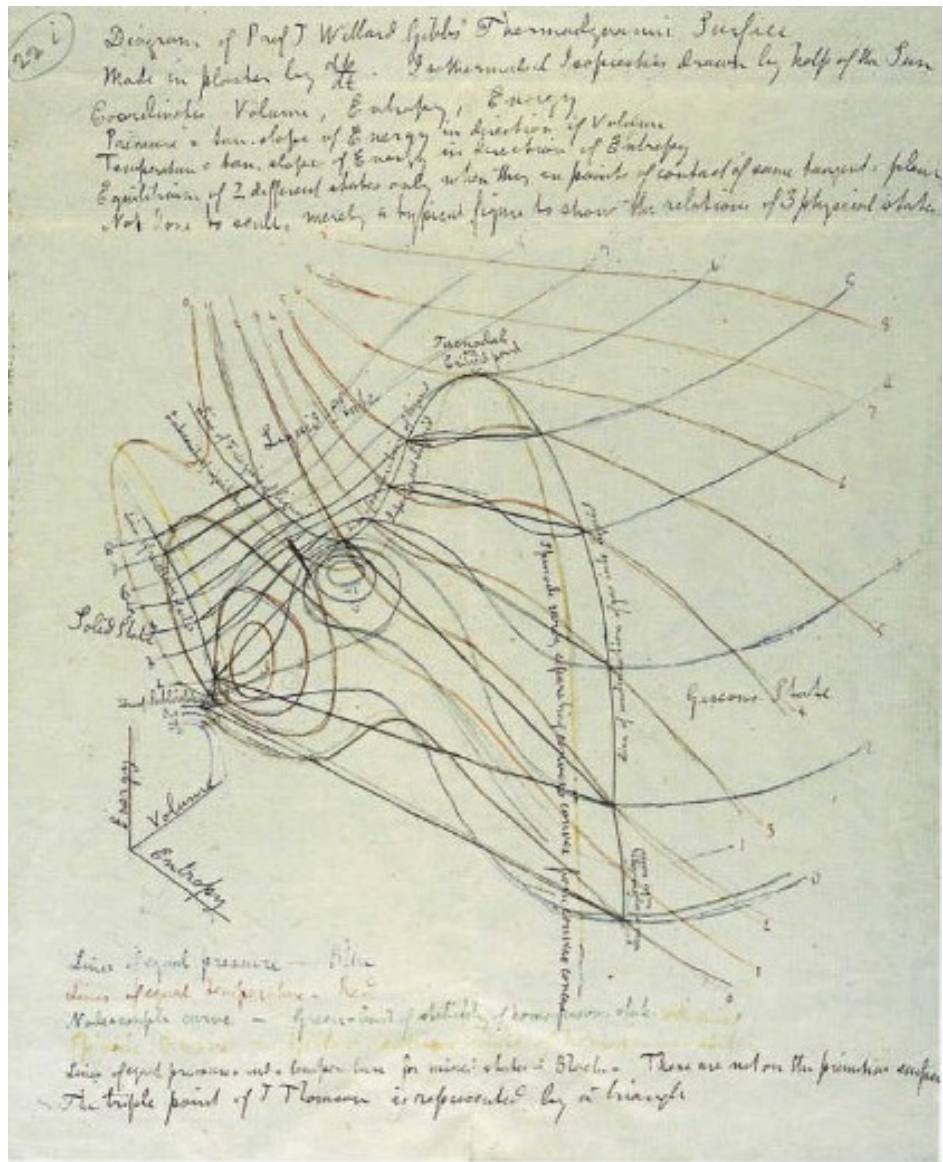


Plate IV. Diagram of the lines on Gibbs' thermodynamic surface, 8 July 1875 (Number 564).

Figura 7.7: Manuscrito gráficos de Gibbs.

Diferenciando G y usando la ecuación de Gibbs para U obtendremos la ecuación de Gibbs para G

$$\begin{aligned} dG &= dU - TdS - SdT + PdV + VdP = \\ &= TdS - PdV + \sum_{i=1}^c \mu_i dn_i - TdS - SdT + PdV + VdP = \\ &= -SdT + VdP + \sum_{i=1}^c \mu_i dn_i \quad (7.40) \end{aligned}$$

y ahora es fácil obtener las ecuaciones de estado

$$-S = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_k}; \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_k}; \quad \mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_k \neq i} \quad (7.41)$$

Imaginemos que no queremos trabajar ni con S ni con los n_i , queremos con la T y los μ_i .

Efectuaremos la transformada de Legendre de $U(S, V, n_1, \dots, n_c)$ cambiando las variables (S, n_i) por las (T, μ_i) , obtendremos un nuevo potencial termodinámico $\Omega \equiv \Omega(T, V, \mu_1, \dots, \mu_c)$ que denominaremos **Gran Potencial**. Este potencial será vital en Mecánica Estadística. También se denomina potencial de Landau y potencial Gran Canónico.

Efectuemos la transformación:

$$\begin{aligned} \Omega(T, V, \mu_1, \dots, \mu_c) &= U(S, V, n_1, \dots, n_c) - \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_k} S - \\ &\quad - \sum_{i=1}^c \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_k \neq i} n_i = U - TS - \sum_{i=1}^c \mu_i n_i \quad (7.42) \end{aligned}$$

Entonces, introduciendo la ecuación de Euler para U , obtenemos la ecuación de Euler para Ω

$$\begin{aligned} \Omega(T, V, \mu_1, \dots, \mu_c) &= U - TS - \sum_{i=1}^c \mu_i n_i = \\ &= TS - PV + \sum_{i=1}^c \mu_i n_i - TS - \sum_{i=1}^c \mu_i n_i = -PV \quad (7.43) \end{aligned}$$

Diferenciando Ω y usando la ecuación de Gibbs para U obtendremos la ecuación

ción de Gibbs para Ω

$$\begin{aligned}
 d\Omega &= dU - TdS - SdT - \sum_{i=1}^c \mu_i dn_i - \sum_{i=1}^c n_i d\mu_i = \\
 &= TdS - PdV + \sum_{i=1}^c \mu_i dn_i - TdS - SdT - \sum_{i=1}^c \mu_i dn_i - \sum_{i=1}^c n_i d\mu_i = \\
 &= -SdT - PdV - \sum_{i=1}^c n_i d\mu_i \quad (7.44)
 \end{aligned}$$

y ahora es fácil obtener las ecuaciones de estado

$$-S = \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{V, \mu_k} ; \quad -P = \left(\frac{\partial \Omega}{\partial V} \right)_{T, \mu_k} ; \quad -n_i = \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu_i} \right)_{T, V, \mu_k \neq i} \quad (7.45)$$

7.6. Significado físico de los potenciales termodinámicos

Vamos a discutir aquí brevemente el significado físico de los potenciales termodinámicos que hemos definido para un sistema fluido. Estas interpretaciones físicas llevan a fijarse en un solo aspecto y, por tanto, no representan la total naturaleza de un potencial termodinámico. Cualesquiera de estas interpretaciones, no debe identificarse con la función en sí misma.

Recordemos algunos resultados de preguntas anteriores calculando el trabajo que puede ofrecernos un sistema en diferentes condiciones de interacción con el medio:

- Como $dU = dQ + dW + \mu dn = TdS - PdV + \mu dn$. Si se trata de un sistema cerrado y con cobertura adiabática, entonces $(dU)_{S,n} = dW$. En este sentido puede interpretarse la energía interna como el trabajo que se puede obtener de un sistema cerrado adiabáticamente
- Si se trata de un sistema cerrado con paredes fijas pero diatérmicas, entonces $(dU)_{V,n} = dQ = TdS$. En este sentido puede interpretarse la energía interna como el calor puesto en juego en un sistema cerrado a volumen constante.

Fueron químicos e ingenieros los que adoptaron el uso del término “energía libre” para destacar la cantidad de energía que era posible extraer de un sistema en unas condiciones dadas: esa energía estaba “libre” para ser extraída del sistema y realizar trabajo, y su cantidad no era la misma en

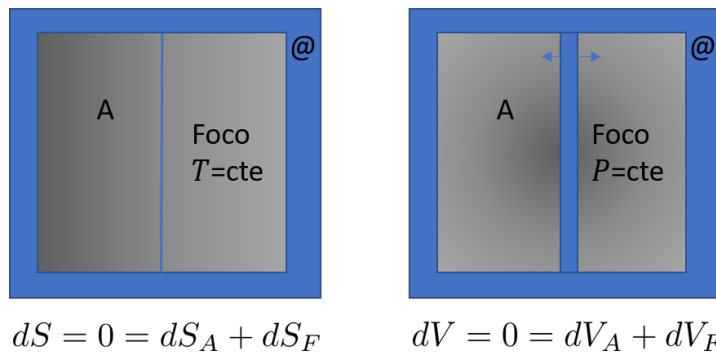


Figura 7.8: Sistema abierto en contacto con un foco a $T=cte$ (A) o a $P=cte$ (B)

todas las condiciones. Como hemos visto, el trabajo extraíble de un sistema cerrado adiabáticamente coincide con su disminución de energía interna: $(dU)_{S,n} = dW$

Vamos a tratar ahora el caso de un sistema abierto: un sistema que se mantenga a T constante porque está en contacto con un foco calorífico a esa temperatura. El sistema globalmente está aislado del universo. La pared que separa el sistema del foco es rígida, no hay intercambio de W . La situación se representa en la figura 7.8(A).

$$\text{Globalmente: } dU = dQ + dW \rightarrow dW = dU_A + dU_F \quad \text{pues } dQ=0$$

La variación de energía del foco solo puede ser debida a flujo de calor entre foco y sistema, $dU_F = dQ_F = T_F dS_F$, pero la temperatura del foco y del sistema son la misma, y globalmente está aislado $dS = 0 = dS_A + dS_F$ entonces $dS_F = -dS_A$, esto es

$$dU_F = -T dS_A$$

Volvamos al principio

$$dW = dU_A + dU_F = dU_A - T dS_A = d(U_A - T S_A) = (dF_A)_{T,n} \quad (7.46)$$

De aquí que podamos interpretar que el trabajo realizado por un sistema cerrado y a temperatura constante es igual al decrecimiento de su energía de Helmholtz, por eso se usó el término energía libre para F , es la energía utilizable para trabajo en un sistema cerrado isoterma.

Vamos a tratar ahora el caso de otro sistema abierto: un sistema que se mantenga a P constante porque está en contacto con un foco de presión. El sistema, globalmente, está aislado del universo. Podemos verlo en la figura

7.8(B).

Globalmente: $dU = dQ + dW \rightarrow dW = dU_A + dU_F$ pues $dQ=0$

La variación de energía del foco solo puede ser debida al flujo de volumen entre foco y sistema para lograr la misma presión, $dU_F = dW_F = -P_F dV_F$, pero la presión del foco y del sistema son la misma, y globalmente el volumen no puede cambiar $dV = 0 = dV_A + dV_F$, entonces $dV_F = -dV_A$, esto es,

$$dU_F = PdV_A$$

Volvamos al principio

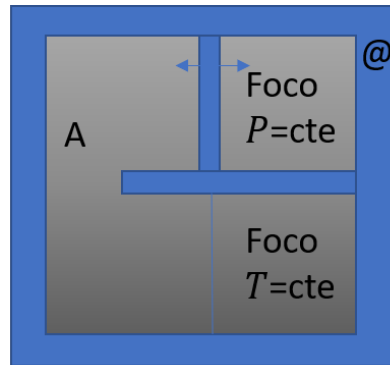
$$dW = dU_A + dU_F = dU_A + PdV_A = d(U_A + PV_A) = (dH_A)_{S,P}$$

El trabajo producido por un sistema aislado adiabáticamente a presión constante es igual a la disminución de su entalpía. Además, por otro lado,

$$(dH_A)_{P,n} = TdS_A = (dQ_A)_{P,n}$$

El calor que un sistema cerrado absorbe o cede a $P=\text{cte}$ es igual al aumento o disminución de su entalpía.

Como los calores de muchos procesos (mezcla, reacciones químicas) se miden normalmente a presión constante, esta última ecuación da directamente el significado de la entalpía para la interpretación teórica de tales medidas.



$$dV = 0 = dV_A + dV_{FP}$$

$$dS = 0 = dS_A + dS_{FT}$$

Figura 7.9: Sistema mantenido a T y P constante.

Una importante aplicación de la entalpía se basa en la teoría del efecto Joule-Thomson, que ocurre a entalpía constante (esto lo veremos más adelante). El uso de la entalpía como potencial termodinámico es dificultoso,

ya que contiene la entropía como una de las variables independientes; puede expresarse la entalpía en función de otras variables de estado: una de las más utilizadas es $H(T,P,n)$, pero ¡cuidado!, ésta ya no es una ecuación fundamental.

Vamos a tratar ahora el caso de un sistema que se mantenga a P y T constantes porque está en contacto con un foco de presión y otro de temperatura, como en la figura 7.9.

El sistema globalmente está aislado del universo. Dentro del sistema podemos efectuar un trabajo químico porque pueden existir reacciones químicas y transferencia entre fases (entonces los n_i de A no permanecen constantes).

Globalmente: $dU = dQ + dW \rightarrow dW = dU_A + dU_{FT} + dU_{FP}$ pues $dQ=0$

Ya hemos visto que la energía del foco de temperatura es $dU_{FT} = -TdS_A$ y para el foco de presión $dU_{FP} = PdV_A$.

Volvamos al principio

$$dW = dU_A - TdS_A + PdV_A = d(U_A - TS_A + PV_A) = (dG_A)_{T,P}$$

El trabajo reversible isotérmico isobárico dado por un sistema cerrado es igual al decrecimiento de su energía libre de Gibbs. Este potencial es uno de los más usados en termodinámica: los números de moles son sus únicos parámetros extensivos y son fáciles de controlar y medir.

7.7. Relaciones de Maxwell para un sistema fluido

Vamos a recordar, en primer lugar, las ecuaciones de Gibbs de la energía interna U y de los potenciales termodinámicos que acabamos de definir:

$$dU = TdS - PdV + \mu dn \quad (7.47)$$

$$dF = -SdT - PdV + \mu dn \quad (7.48)$$

$$dH = TdS + VdP + \mu dn \quad (7.49)$$

$$dG = -SdT + VdP + \mu dn \quad (7.50)$$

$$d\Omega = -SdT - PdV - nd\mu \quad (7.51)$$

Con esto a la vista vamos a ir calculando, para cada potencial, sus posibles derivadas segundas. Las relaciones de Maxwell para la **Energía interna**

$U(S, V, n)$:

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}\right) = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_{V,n} = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,n} \quad (7.52)$$

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial n}\right) = \left(\frac{\partial \mu}{\partial S}\right)_{V,n} = \left(\frac{\partial T}{\partial n}\right)_{S,V} \quad (7.53)$$

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial n}\right) = \left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{S,n} = -\left(\frac{\partial P}{\partial n}\right)_{S,V} \quad (7.54)$$

Las relaciones de Maxwell para la **Entalpía** $H(S, P, n)$:

$$\left(\frac{\partial^2 H}{\partial S \partial P}\right) = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_{P,n} = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{S,n} \quad (7.55)$$

$$\left(\frac{\partial^2 H}{\partial S \partial n}\right) = \left(\frac{\partial \mu}{\partial S}\right)_{P,n} = \left(\frac{\partial T}{\partial n}\right)_{S,P} \quad (7.56)$$

$$\left(\frac{\partial^2 H}{\partial P \partial n}\right) = \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_{S,n} = \left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)_{S,P} \quad (7.57)$$

Las relaciones de Maxwell para la **energía de Helmholtz** $F(T, V, n)$:

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V}\right) = -\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,n} = -\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,n} \quad (7.58)$$

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial n}\right) = \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{V,n} = -\left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_{T,V} \quad (7.59)$$

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial n}\right) = \left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{T,n} = -\left(\frac{\partial P}{\partial n}\right)_{T,V} \quad (7.60)$$

Las relaciones de Maxwell para la **energía de Gibbs** $G(T, P, n)$:

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P}\right) = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,n} = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,n} \quad (7.61)$$

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial n}\right) = \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{P,n} = -\left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_{T,P} \quad (7.62)$$

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial P \partial n}\right) = \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_{T,n} = \left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)_{T,P} \quad (7.63)$$

Las relaciones de Maxwell para el **Gran Potencial** $\bar{\Omega}(T, V, \mu)$:

$$\left(\frac{\partial^2 \Omega}{\partial T \partial V}\right) = -\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V, \mu} = -\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T, \mu} \quad (7.64)$$

$$\left(\frac{\partial^2 \Omega}{\partial T \partial \mu}\right) = -\left(\frac{\partial n}{\partial T}\right)_{V, \mu} = -\left(\frac{\partial S}{\partial \mu}\right)_{T, V} \quad (7.65)$$

$$\left(\frac{\partial^2 \Omega}{\partial V \partial \mu}\right) = -\left(\frac{\partial n}{\partial V}\right)_{T, \mu} = -\left(\frac{\partial P}{\partial \mu}\right)_{T, V} \quad (7.66)$$

7.8. Ecuaciones de Gibbs-Helmholtz para un sistema fluido

El caso práctico más interesante es aquel en que $k=j+1$ (solo transformamos la x_k para usar X_k)

$$\Psi_k = \Psi_j - x_k \left(\frac{\partial \Psi_j}{\partial x_k}\right)_{X_m, x_{m \neq k}} = \Psi_j + X_k \left(\frac{\partial \Psi_k}{\partial X_k}\right)_{X_{m \neq k}, x_m}$$

$$\Psi_j = \Psi_k + x_k \left(\frac{\partial \Psi_j}{\partial x_k}\right)_{X_m, x_{m \neq k}} = \Psi_k - X_k \left(\frac{\partial \Psi_k}{\partial X_k}\right)_{X_{m \neq k}, x_m}$$

Todas estas ecuaciones fueron obtenidas independientemente, y por primera vez, por Gibbs y Helmholtz, de ahí su denominación en la actualidad.

Vamos a ver los casos más interesantes para un sistema fluido:

- Entre $U(S, V, n)$ y $H(S, P, n)$ entonces

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

- Entre $U(S, V, n)$ y $F(T, V, n)$ entonces

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

- Entre $H(S, P, n)$ y $G(T, P, n)$ entonces

$$G = H - S \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{P, n} = H + T \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n}$$

- Entre $F(T, V, n)$ y $G(T, P, n)$ entonces

$$G = F - V \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,n} = F + P \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,n}$$

Una última reflexión general sobre esta ecuación

$$\Psi_k = \Psi_j + X_k \left(\frac{\partial \Psi_k}{\partial X_k} \right)_{X_{m \neq k}, x_m}, \quad k = j + 1$$

Vamos a encontrarla muy útil escrita de otra manera tanto en Termodinámica como en Mecánica Estadística. Despejemos Ψ_j :

$$\Psi_j = \Psi_k - X_k \left(\frac{\partial \Psi_k}{\partial X_k} \right)_{X_{m \neq k}, x_m}$$

Dividamos por X_k^2 :

$$\frac{\Psi_j}{X_k^2} = \frac{\Psi_k}{X_k^2} - \frac{1}{X_k} \left(\frac{\partial \Psi_k}{\partial X_k} \right)_{X_{m \neq k}, x_m}$$

Reagrupando nos queda

$$\frac{\Psi_j}{X_k^2} = - \left(\frac{\partial \left(\frac{\Psi_k}{X_k} \right)}{\partial X_k} \right)_{X_{m \neq k}, x_m} \quad (7.67)$$

Expresión que resulta muy interesante. Vamos a emplearla para relacionar G y H , que sólo se diferencian en el cambio de variable $S \rightarrow T$:

$$\frac{H}{T^2} = - \left(\frac{\partial \left(\frac{G}{T} \right)}{\partial T} \right)_{P,n}$$

que, en un proceso en un sistema cerrado a P constante, nos permitiría encontrar G a partir del conocimiento de H :

$$G = -T \int_{P,n} \frac{H}{T^2} dT \quad (7.68)$$

denominada por algunos autores como “segunda ecuación de Helmholtz”.

7.9. Funciones de Massieu-Planck

Las funciones de Massieu-Planck son las transformadas de Legendre de la ecuación fundamental en representación entropía.

Es equivalente a lo que hacíamos con los potenciales termodinámicos en representación energía. De la misma forma que a las transformadas de la energía se las denominó en un principio energías libres, a las transformadas de la entropía se las denominó entropías libres. De hecho, fueron definidas por el ingeniero francés François Massieu antes que Gibbs definiera los potenciales.

Se usan con frecuencia en Mecánica Estadística, donde aparecen como el logaritmo de una función de partición, y en termodinámica de procesos irreversibles. La relación de reciprocidad de Onsager está desarrollada en términos de potenciales entrópicos.

La idea general es que partiendo de la ecuación fundamental en representación entropía:

$$S(U, x_1, \dots, x_m, n_1, \dots, n_c)$$

que expresaremos de modo general

$$S(x_1, \dots, x_n)$$

efectuemos transformadas de Legendre para introducir las variables intensivas correspondientes:

$$Y_i = \left(\frac{\partial S}{\partial x_i} \right)_{x_{k \neq i}}$$

Recordemos brevemente resultados anteriores

$$dU = TdS + \sum_{i=1}^m X_i dx_i + \sum_{i=1}^c \mu_i dn_i$$

$$dS = \frac{1}{T}dU - \sum_{i=1}^m \frac{X_i}{T} dx_i - \sum_{i=1}^c \frac{\mu_i}{T} dn_i$$

Las variables intensivas para U son

$$X_i = \left(\frac{\partial U}{\partial x_i} \right)_{x_{j \neq i}} ; \quad (T, -P, H, \epsilon, \dots, \mu_i \dots)$$

Y las intensivas para S son

$$Y_i = \left(\frac{\partial S}{\partial x_i} \right)_{x_{j \neq i}} = -\frac{X_i}{T} ; \quad \left(\frac{1}{T}, \frac{P}{T}, -\frac{H}{T}, -\frac{\epsilon}{T}, -\frac{\mu_i}{T} \dots \right)$$

Pues comencemos con el caso general, sea $S(x_1, \dots, x_n)$ y definamos la función de Massieu-Planck de orden k como la transformada de Legendre de la ecuación fundamental en representación entropía cambiando las k primeras variables extensivas por sus correspondientes intensivas:

$$\begin{aligned}\phi_k(Y_1, \dots, Y_k, x_{k+1}, \dots, x_n) &= S(x_1, \dots, x_n) - \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial S}{\partial x_i} \right)_{x_j \neq i} x_i = \\ &= S - \sum_{i=1}^k Y_i x_i \quad (7.69)\end{aligned}$$

finalmente

$$\phi_k(Y_1, \dots, Y_k, x_{k+1}, \dots, x_n) = S - \sum_{i=1}^k Y_i x_i = S + \sum_{i=1}^k \frac{X_i}{T} x_i \quad (7.70)$$

Para encontrar la ecuación de Euler, recordemos la ecuación de Euler de S

$$S = - \sum_{i=1}^n \frac{X_i}{T} dx_i$$

entonces

$$\phi_k = S + \sum_{i=1}^k \frac{X_i}{T} x_i = - \sum_{i=1}^n \frac{X_i}{T} x_i + \sum_{i=1}^k \frac{X_i}{T} x_i = - \sum_{i=k+1}^n \frac{X_i}{T} x_i \quad (7.71)$$

Ahora diferenciamos e introducimos la ecuación de Gibbs de S :

$$\begin{aligned}d\phi_k &= dS + \sum_{i=1}^k \frac{X_i}{T} dx_i + \sum_{i=1}^k x_i d\left(\frac{X_i}{T}\right) = \\ &= - \sum_{i=1}^n \frac{X_i}{T} dx_i + \sum_{i=1}^k \frac{X_i}{T} dx_i + \sum_{i=1}^k x_i d\left(\frac{X_i}{T}\right) \quad (7.72)\end{aligned}$$

finalmente

$$d\phi_k = \sum_{i=1}^k x_i d\left(\frac{X_i}{T}\right) - \sum_{i=k+1}^n \frac{X_i}{T} dx_i \quad (7.73)$$

Las propiedades generales son las mismas que en el caso de los potenciales termodinámicos.

Vamos a ver ahora algún caso concreto:

La función de Massieu se obtiene cambiando la dependencia en U por $1/T$

$$\Phi\left(\frac{1}{T}, V, n_i\right) = S(U, V, n_i) - U \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V, n_k} = S - \frac{1}{T}U$$

Ecuación de Euler:

$$\Phi\left(\frac{1}{T}, V, n_i\right) = S - \frac{1}{T}U = \frac{1}{T}U + \frac{P}{T}V - \sum_{i=1}^c \frac{\mu_i}{T}n_i - \frac{1}{T}U = \frac{P}{T}V - \sum_{i=1}^c \frac{\mu_i}{T}n_i$$

Diferenciando y sustituyendo dS obtenemos

$$d\Phi\left(\frac{1}{T}, V, n_i\right) = dS - \frac{1}{T}dU - U d\frac{1}{T} = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV - \sum_{i=1}^c \frac{\mu_i}{T}dn_i - \frac{1}{T}dU - U d\frac{1}{T}$$

$$d\Phi\left(\frac{1}{T}, V, n_i\right) = -U d\frac{1}{T} + \frac{P}{T}dV - \sum_{i=1}^c \frac{\mu_i}{T}dn_i$$

Ahora son fáciles de obtener las ecuaciones de estado

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial (1/T)}\right)_{V, n_k} = -U$$

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial V}\right)_{1/T, n_k} = \frac{P}{T}$$

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial n_i}\right)_{1/T, V, n_{k \neq i}} = -\frac{\mu_i}{T}$$

De la misma forma la **función de Planck** se obtiene cambiando la dependencia en U por $1/T$, y V por P/T .

$$\Xi(1/T, P/T, n_i) = S(U, V, n_i) - U \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V, n_k} - V \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U, n_k} = S - \frac{1}{T}U - \frac{P}{T}V$$

Ecuación de Euler:

$$\Xi(1/T, P/T, n_i) = \frac{1}{T}U + \frac{P}{T}V - \sum_{i=1}^c \frac{\mu_i}{T}n_i - \frac{1}{T}U - \frac{P}{T}V = -\sum_{i=1}^c \frac{\mu_i}{T}n_i$$

Diferenciando y sustituyendo dS obtenemos

$$d\Xi(1/T, P/T, n_i) = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV - \sum_{i=1}^c \frac{\mu_i}{T}dn_i - \frac{1}{T}dU - U d\frac{1}{T} - \frac{P}{T}dV - V d\frac{P}{T}$$

$$d\Xi(1/T, P/T, n_i) = -Ud\frac{1}{T} - Vd\frac{P}{T} - \sum_{i=1}^c \frac{\mu_i}{T} dn_i$$

Ahora las ecuaciones de estado:

$$\left(\frac{\partial \Xi}{\partial (1/T)} \right)_{\frac{P}{T}, n_k} = -U$$

$$\left(\frac{\partial \Xi}{\partial (P/T)} \right)_{\frac{1}{T}, n_k} = -V$$

$$\left(\frac{\partial \Xi}{\partial n_i} \right)_{\frac{1}{T}, \frac{P}{T}, n_k \neq i} = -\frac{\mu_i}{T}$$

Tema 8

Condiciones generales de equilibrio y estabilidad

8.1. Caracterizaciones alternativas del principio de aumento de entropía.

Hemos ya discutido el concepto de equilibrio termodinámico en una forma preliminar y vamos ahora a darle a este concepto un significado preciso por medio de la siguiente definición: un sistema aislado está en equilibrio termodinámico cuando en el sistema no se producen cambios de estado a una velocidad medible.

Los cambios de estado que ocurren en un sistema aislado son irreversibles, y entonces pueden efectuarse sólo en una dirección en el sistema, el cual no está sujeto a influencias externas. Se sigue por tanto que tales procesos deben aproximarse a un estado final asintóticamente. Dicha conclusión es alcanzada, incluso con más claridad, si consideramos el hecho implícito en la desigualdad de Clausius, de que esos procesos son procesos de balance cuya fuerza impulsora es la diferencia en parámetros intensivos, que tiende a cero durante el proceso. La sentencia “a una velocidad medible” implica que podemos considerar el equilibrio sólo con respecto a procesos especificados y en condiciones experimentales bien definidas.

Ejemplo: Un cierto volumen V contiene H_2 , O_2 y H_2O (vapor), siendo la distribución de estas sustancias no homogénea en el sistema. A temperatura ambiente y en ausencia de catalizador ocurre un proceso de conducción y difusión de calor a una velocidad medible, mientras que la reacción química ocurre a una velocidad no medible. Cuando tanto la temperatura como la concentración de sustancias se ha vuelto homogénea, el sistema se encuentra en equilibrio termodinámico para cualquier distribución de las tres sustan-

cias. En la presencia de catalizador o a temperatura suficientemente alta la reacción entre H_2 y O_2 ocurre a una velocidad medible. El sistema estará en equilibrio sólo cuando el equilibrio químico se haya establecido.

El concepto “equilibrio absoluto” o el concepto “equilibrio con respecto a todos los procesos imaginables” no tiene ningún significado físico.

Aparecen dificultades añadidas cuando uno estudia algunos sólidos. Ciertas aleaciones y vidrios experimentan cambios de estado bajo condiciones usuales de experimentación, las cuales ocurren tremendamente lentas, pero las propiedades del sistema dependen de su historia previa. Es necesaria una investigación más profunda en este tema para inferir la aplicabilidad de la termodinámica a estas cuestiones. No vamos a discutir aquí este problema.

Volvamos a un caso general y definamos de forma precisa lo que entendemos por “ligadura” en un sistema. Decimos que un sistema está sujeto a una ligadura sobre una de sus variables cuando esa variable ha de permanecer fija en un determinado valor. Por ejemplo, sea un sistema fluido P, V, T ; el cual está dentro de un recinto de volumen V con paredes rígidas. Este sistema tiene impuesta una ligadura sobre su volumen, que tiene un valor fijo constante.

Aclarado esto, recordemos que la evolución de un sistema aislado adiabáticamente debía ser tal que la entropía sólo podía aumentar (o permanecer constante si el proceso era reversible).

Toda evolución espontánea de nuestro sistema aislado adiabáticamente va en la dirección de que su entropía crece, si hubiera otro estado de equilibrio con entropía mayor de la del estado en que está el sistema, evolucionaría espontáneamente hacia él, no estaría en un estado de equilibrio. Este estado final de equilibrio tiene la máxima entropía posible compatible con las ligaduras del sistema.

En el ejemplo de nuestro gas a $V=\text{cte}$ en un estado de equilibrio, si cambiamos el valor de esa ligadura a otro volumen $V'=\text{cte}$, el gas cambiará de estado tomando la entropía máxima compatible con la nueva ligadura.

Recordemos que el principio de aumento de entropía es un enunciado equivalente al Segundo Principio de la termodinámica, y nos dice que si, un sistema aislado adiabáticamente, está en un estado y no evoluciona, es un estado de equilibrio y está en un máximo de la entropía para sus variables de estado. Matemáticamente esto puede expresarse como: **dado un estado de equilibrio de un sistema aislado con $S(x_1, \dots, x_n)$, está en equilibrio si:**

$$(dS)_{x_k} = 0 \leftarrow \text{condición de equilibrio} \quad (8.1)$$

$$(d^2S)_{x_k} < 0 \leftarrow \text{condición de estabilidad} \quad (8.2)$$

donde las $\{x_k\}$ representan las ligaduras del sistema.

La primera condición garantiza que el sistema está en un punto extremo de la función (equilibrio), y la segunda que éste es un máximo (equilibrio estable). Concluimos entonces que $\Delta S \geq 0$ caracteriza la evolución de un sistema aislado adiabáticamente y, $(dS) = 0$ y $(d^2S) < 0$, caracterizan el estado de equilibrio estable de un sistema aislado. Concretando con un ejemplo, imaginemos un gas en un recinto rígido, adiabático e impermeable. Es un sistema aislado, y la entropía es $S \equiv S(U, V, n)$. El sistema está en un estado de equilibrio si y sólo si

$$(dS)_{U,V,n} = 0 \leftarrow \text{condición de equilibrio}$$

$$(d^2S)_{U,V,n} < 0 \leftarrow \text{condición de estabilidad}$$

Paralelamente a todo esto, existe otra forma alternativa de caracterizar el equilibrio de un sistema; forma extraída directamente de los conceptos de la mecánica y que fue la primera empleada por Gibbs cuando atacó este problema. Vamos a discutirla brevemente.

Condiciones de equilibrio de Gibbs:

Para sistema cerrado, cuyas coordenadas de deformación son constantes, es condición necesaria y suficiente para estar en equilibrio que $(\delta S)_U \leq 0$.

Explicaciones:

1. El símbolo δ denota un desplazamiento virtual en el sentido que se usa en mecánica analítica; representa un cambio de estado imaginario infinitesimal que obedece a las condiciones
 - a) El cambio de estado debe ser posible y acorde con las condiciones generales que gobiernan el sistema (más explicado en 2).
 - b) El cambio de estado no es función del tiempo.
 - c) La entropía está definida en el cambio de estado de la misma forma que para el punto inicial.
2. Las condiciones que gobiernan el sistema son dadas inicialmente como “sistema cerrado con coordenadas de deformación constantes”. El subíndice U quiere decir que la energía interna permanece constante, esto implica que estamos dando esta condición para un sistema aislado (ni calor, ni trabajo) y U permanece constante en el cambio de estado.

En esencia estamos diciendo de nuevo que, en un sistema aislado, la entropía de un estado de equilibrio tiene el valor máximo compatible con las

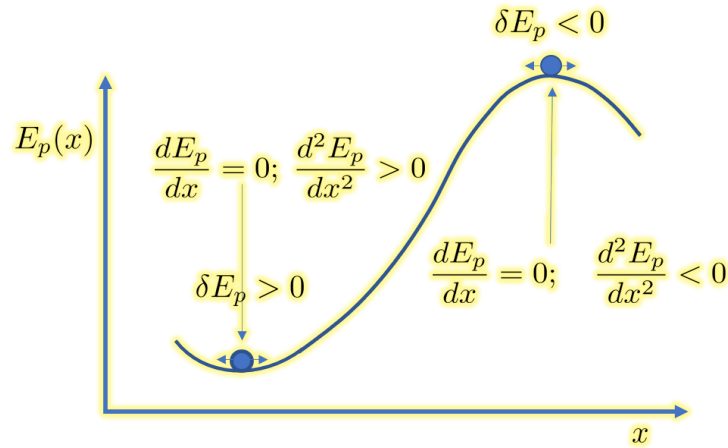


Figura 8.1: Símil mecánico de equilibrio y estabilidad.

ligaduras del sistema; por tanto, si imaginamos que virtualmente nos desplazamos de este estado a otros muy próximos (con las mismas ligaduras) la entropía ha de comenzar a disminuir, ya que era un máximo.

Todo este razonamiento tiene su equivalente mecánico: consideremos una partícula con una energía potencial $E_p(x)$, como la indicada en la figura 8.1. Es fácil ver como son las condiciones de equilibrio y estabilidad de una partícula sometida a este potencial, bien mediante las condiciones sobre la diferencial de la energía o mediante el uso de un desplazamiento virtual.

8.2. Principio de energía mínima.

Acabamos de establecer que un sistema **caracterizado por $S(U, x_i)$ está en equilibrio en un estado dado si se verifica que la entropía es un máximo en ese estado**, esto es:

$$(dS)_{U, x_k} = 0 \leftarrow \text{condición de equilibrio} \quad (8.3)$$

$$(d^2S)_{U, x_k} < 0 \leftarrow \text{condición de estabilidad} \quad (8.4)$$

Vamos a efectuar otra hipótesis:

Un sistema **caracterizado por $U(S, x_i)$ está en equilibrio en un estado dado si se verifica que la energía es un mínimo en ese estado**, esto es:

$$(dU)_{S, x_k} = 0 \leftarrow \text{condición de equilibrio} \quad (8.5)$$

$$(d^2U)_{S, x_k} > 0 \leftarrow \text{condición de estabilidad} \quad (8.6)$$

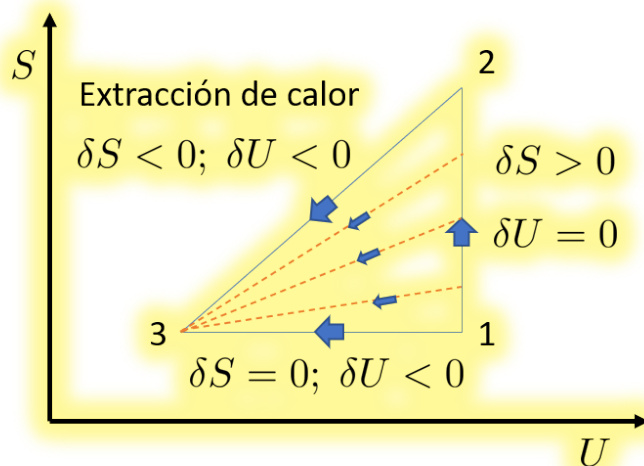


Figura 8.2: Negar el principio de máxima entropía implica negar el de energía mínima.

Ahora vamos a demostrar que son equivalentes, lo haremos negando 8.3 y demostrando que entonces negamos 8.5; y luego a la inversa. Comencemos por los procesos mostrados en la figura 8.2. Supongamos que me encuentro en el punto (1), que es un estado de equilibrio de mi sistema; éste tiene, por lo tanto, el valor máximo de la entropía para los valores dados de sus ligaduras externas. Pero ahora vamos a negar que esto sea cierta, diremos que estoy en un estado de equilibrio y no tengo la entropía máxima posible; existe entonces un proceso de (1) a (2) a energía constante (ligadura) en que el sistema aumenta de entropía. Efectuemos ese proceso virtual $(\delta S)_U > 0$. Ahora, desde el punto (2) nada me impide efectuar un proceso hasta el punto (3), pues no hay ligaduras y tanto S como U disminuyen, lo cual se logra fácilmente cuando el sistema cede calor. Resumiendo, he conseguido un proceso global (1)-(2)-(3), pero el proceso inicial de (1) a (2), desplazamiento virtual $(\delta S)_U > 0$, puedo hacerlo tan pequeño como quiera. Llevado al límite el proceso (1-2-3) se transforma simplemente en el proceso (1-3) que puede verse en la figura 8.2, pero este proceso implica que, desde el estado de equilibrio inicial (1), existe el proceso hasta (3) con $(\delta U)_S < 0$, es decir, la energía no era un mínimo. Acabo de negar el principio extremo de la energía.

Pasemos ahora al proceso explicado en la figura 8.3. Supongamos que estoy otra vez en el estado (1) de equilibrio, y voy a negar que su energía sea la mínima compatible con las ligaduras del sistema. Existe entonces el

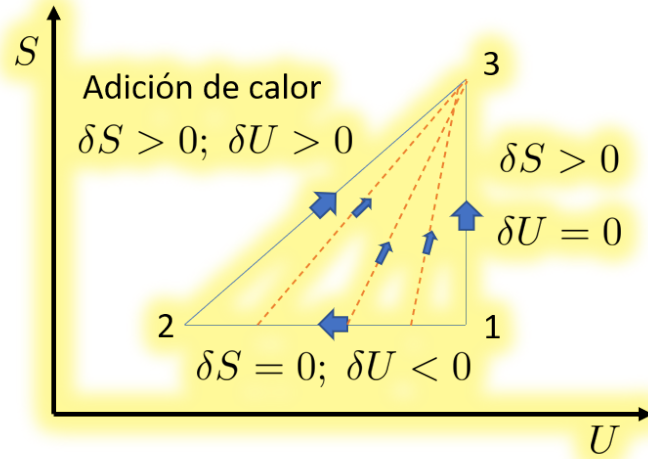


Figura 8.3: Negar el principio de energía mínima implica negar el de entropía máxima.

proceso (1) a (2); en ese proceso la energía disminuye a ligadura constante $(\delta U)_S < 0$. Ahora, desde el punto (2) nada me impide efectuar un proceso hasta el punto (3), pues no hay ligaduras y tanto S como U aumentan, lo cual se logra fácilmente cuando el sistema absorbe calor.

Resumiendo, he conseguido un proceso global (1)-(2)-(3), pero el proceso inicial de (1) a (2), desplazamiento virtual $(\delta S)_U > 0$, puedo hacerlo tan pequeño como quiera. Llevado al límite el proceso (1-2-3) se transforma simplemente en el proceso (1-3) que puede verse en la figura 8.3, pero este proceso implica que, desde el estado de equilibrio inicial (1), existe el proceso hasta (3) con $(\delta S)_U > 0$, es decir, la entropía no era un máximo en el estado de equilibrio inicial. Acabo de negar el principio extremo de la entropía.

Construida la negación en los dos sentidos, **ambos principios resultan ser equivalentes**.

Existen otras maneras de demostrar esta equivalencia, las encontraréis en la literatura. A modo de ejemplo podéis considerar este razonamiento (Callen):

Sea un estado de equilibrio donde S es un máximo, pero U no es un mínimo. Entonces existe otro estado con una U' inferior a U compatible con esa S . Efectuemos un trabajo $W = U - U'$ con el sistema, ahora ya tiene la entropía S y la energía U' menor. Para que todo quede como antes convirtamos el W que el sistema nos ha dado en Q y se lo damos al sistema: de esta forma el medio externo queda como al principio y el sistema vuelve a tener la energía inicial U , pero ahora tiene una entropía mayor (ha recibido

calor), en contra de la hipótesis inicial de que la entropía era la máxima para esa U . Esta reducción al absurdo implica que, si la S es la máxima para una U dada, la U es la mínima para esa S .

El hecho de que podamos describir el estado de equilibrio de un sistema mediante dos criterios diferentes se da a menudo en matemáticas. Un círculo puede identificarse con una figura bidimensional de área máxima para un perímetro dado, o como la de perímetro mínimo para un área dada. Ambos criterios son completamente equivalentes. Sin embargo, ambos criterios sugieren dos maneras diferentes de generar un círculo. Si tenemos un cuadrado y queremos deformarlo para conseguir un círculo, podemos:

- Mantener el área constante y deformar la curva límite se contraiga como si fuera una banda elástica. De esta forma generamos un círculo como figura con perímetro mínimo para un área dada.
- Mantener constante el perímetro y dejar que aumente el área obteniendo un círculo como figura con área máxima para un perímetro dado.

Después de obtenerse cada uno de estos círculos, ambos satisfacen las dos condiciones de extremos. En Termodinámica, todo estado de equilibrio puede identificarse como el estado de entropía máxima para una energía dada, o como el estado de energía mínima para una entropía dada. Igual que antes, estos dos criterios sugieren una forma diferente de alcanzar el equilibrio. Para verlo consideremos un pistón originalmente fijo en un punto de un cilindro aislado. Vamos a llevar el sistema a un nuevo estado de equilibrio eliminando la ligadura que fija al pistón en ese punto. Podemos hacerlo de dos maneras:

- Eliminando simplemente la ligadura y dejando que el equilibrio se restablezca por sí mismo. La entropía aumenta y la energía no varía por la condición de aislamiento. Este es el proceso que sugiere el principio de aumento de entropía.
- También podemos permitir que el pistón se mueva lentamente (cuasiestáticamente) realizando trabajo sobre un medio externo hasta que llegue a la posición en que se iguala la presión en ambas caras. El proceso realiza trabajo, pero no hay intercambio calorífico, luego $dS = dQ/T = 0$, pues es cuasiestático. La energía disminuye a entropía constante. Este es el proceso que sugiere el principio de energía mínima.

Lo importante es que **con independencia de que se alcance el equilibrio por uno u otro de estos dos procesos, o por cualquier otro posible, el estado de equilibrio final satisface ambas condiciones extremas.** Ver figura 8.4.

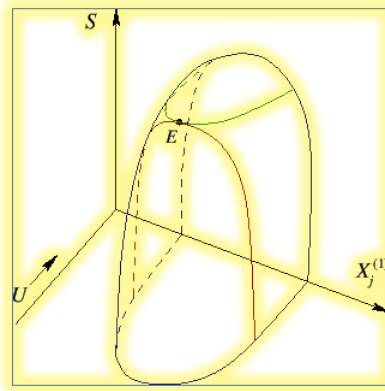


Figura 8.4: Estado de equilibrio con energía mínima y entropía máxima compatible con las ligaduras del sistema.

Aún existen más posibilidades para demostrar la equivalencia de estos principios básicos. Si partimos de que se cumple el principio de máximo para la entropía, entonces vamos a ver qué pasa con la energía:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial x_i}\right)_{S, x_{k \neq i}} \left(\frac{\partial x_i}{\partial S}\right)_{U, x_{k \neq i}} \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{x_k, x_{k \neq i}} = -1 \quad (8.7)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial x_i}\right)_{S, x_{k \neq i}} = - \left(\frac{\partial S}{\partial x_i}\right)_{U, x_{k \neq i}} \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{x_k, x_{k \neq i}} = -T \left(\frac{\partial S}{\partial x_i}\right)_{U, x_{k \neq i}} = 0 \quad (8.8)$$

Como la entropía es un máximo, la última parcial es nula, luego la energía también va a ser un extremo (en principio no sabría si máximo o mínimo). Pero

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial x_i^2}\right)_{S, x_{k \neq i}} = \left(\frac{\partial X_i}{\partial x_i}\right)_{S, x_{k \neq i}} \quad (8.9)$$

y ahora hay que ver qué vale esta parcial. Por simplicidad de notación no insisto en las $x_{k \neq i}$ que siempre son constantes:

$$dX_i(U, x_i) = \left(\frac{\partial X_i}{\partial U}\right)_{x_i} dU + \left(\frac{\partial X_i}{\partial x_i}\right)_U dx_i$$

$$dU(S, x_i) = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{x_i} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial x_i}\right)_S dx_i$$

sustituyendo la dU en la primera ecuación

$$dX_i(U, x_i) = \left(\frac{\partial X_i}{\partial U}\right)_{x_i} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{x_i} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial x_i}\right)_S dx_i \right] + \left(\frac{\partial X_i}{\partial x_i}\right)_U dx_i$$

$$dX_i(U, x_i) = \left(\frac{\partial X_i}{\partial U}\right)_{x_i} \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{x_i} dS + \left[\left(\frac{\partial X_i}{\partial U}\right)_{x_i} \left(\frac{\partial U}{\partial x_i}\right)_S + \left(\frac{\partial X_i}{\partial x_i}\right)_U \right] dx_i$$

finalmente

$$\left(\frac{\partial X_i}{\partial x_i}\right)_S = \left(\frac{\partial X_i}{\partial U}\right)_{x_i} \left(\frac{\partial U}{\partial x_i}\right)_S + \left(\frac{\partial X_i}{\partial x_i}\right)_U$$

Pero la condición de equilibrio 8.8 anula el primer término del segundo miembro

$$\left(\frac{\partial X_i}{\partial x_i}\right)_S = \left(\frac{\partial X_i}{\partial x_i}\right)_U$$

entonces puedo igualar las derivadas segundas de ambos lados de la ecuación 8.8, calculando a S y U constantes:

$$\left(\frac{\partial X_i}{\partial x_i}\right)_S = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial x_i^2}\right)_S = - \left[\frac{\partial}{\partial x_i} \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial x_i}\right)_U \right] \right]_U = \left(\frac{\partial X_i}{\partial x_i}\right)_U \quad (8.10)$$

Efectuemos la derivada segunda

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial x_i^2}\right)_S = - \left(\frac{\partial T}{\partial x_i}\right)_U \left(\frac{\partial S}{\partial x_i}\right)_U - T \left(\frac{\partial^2 S}{\partial x_i^2}\right)_U \quad (8.11)$$

pero también ahora el equilibrio exige que la segunda parcial del primer término del segundo miembro sea nula, pues la entropía es un máximo.

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial x_i^2}\right)_S = -T \left(\frac{\partial^2 S}{\partial x_i^2}\right)_U \quad (8.12)$$

como la T siempre es positiva y la condición de máximo de la entropía exige que

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial x_i^2}\right)_U < 0$$

concluimos que

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial x_i^2}\right)_S > 0$$

la energía ha de ser un mínimo.

Resumiendo todas estas consideraciones, los dos criterios de equilibrio, estabilidad y evolución son completamente equivalentes:

- Evolución:

$$(\Delta S)_{U,x_k} \geq 0; (\Delta U)_{S,x_k} \leq 0 \quad (8.13)$$

- Equilibrio:

$$(dS)_{U,x_k} = 0; (dU)_{S,x_k} = 0 \quad (8.14)$$

- Estabilidad:

$$(d^2S)_{U,x_k} < 0; (d^2U)_{S,x_k} > 0; \quad (8.15)$$

$$(\delta S)_{U,x_k} \leq 0; (\delta U)_{S,x_k} \geq 0; \quad (8.16)$$

Todo lo que hemos estudiado es útil en sistemas cerrados: qué sucede si en lugar de variables extensivas queremos ligaduras sobre intensivas. ¿Cuál es la condición de equilibrio si un sistema está a $T=\text{cte}$ o $P=\text{cte}$?. Tenemos que resolver este problema porque experimentalmente sabemos que, en estos casos, las condiciones anteriores no funcionan, no son las condiciones de equilibrio.

8.3. El principio extremo en sistemas abiertos.

Ejemplo 1: Equilibrio a (T, V, n) constantes

Vamos a trabajar con un sistema abierto (A) que está simplemente en contacto con un foco calorífico a temperatura T y que, por lo tanto, mantiene constante su temperatura. El sistema está sujeto a las ligaduras de volumen y masa (número de moles) constante. Es un sistema en contacto con un foco de temperatura pero rodeado por paredes rígidas e impermeables.

Desde el punto de vista del universo, nuestro sistema de trabajo es un sistema compuesto. Está formado por un sistema principal (A), ver figura 8.5, cuyo equilibrio queremos conocer, y por un foco calorífico que mantiene el conjunto a temperatura constante. La pared que separa ambos es, evidentemente, diatérmica, rígida e impermeable. El sistema principal puede ser de cualquier tipo, incluso compuesto. La única condición es que su volumen y masa total sean constantes para todo el sistema (entre sus partes puede variar) y que la temperatura sea la misma en todas partes. El sistema global está aislado adiabáticamente luego su equilibrio y estabilidad están caracterizados por

$$(dU)_{S,V,n} = 0 \quad (8.17)$$

$$(d^2U)_{S,V,n} > 0 \quad (8.18)$$

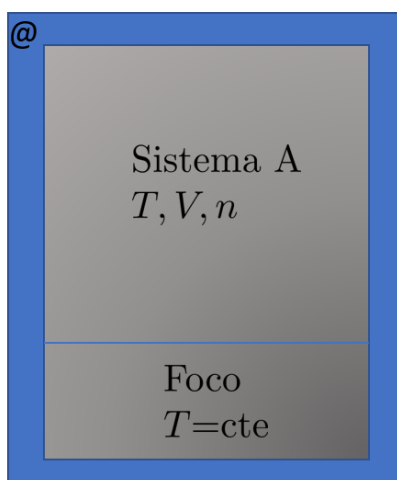


Figura 8.5: Sistema abierto a temperatura constante..

Pero la energía del sistema global es:

$$dU = dU_A + dU_F$$

y la variación de energía del foco sólo puede ser por transferencia de calor

$$dU_F = dQ_F = T_F dS_F$$

Teniendo en cuenta que, para el sistema global $dS = 0 = dS_A + dS_F$ y entonces $dS_F = -dS_A$ y que la temperatura en el equilibrio es la misma en todas partes $T = T_A = T_F = \text{cte}$, obtenemos

$$\begin{aligned} dU &= dU_A + dU_F = dU_A + T_F dS_F = dU_A - T dS_A = \\ &= d(U_A - TS_A)_{T,V,n} = (dF_A)_{T,V,n} \end{aligned}$$

Repetimos

$$(dU)_{S,V,n} = (dF_A)_{T,V,n} \quad (8.19)$$

Dado que la variación de energía total coincide con la variación de la energía de Helmholtz del sistema A, las condiciones de equilibrio y estabilidad para el sistema son

$$(dF_A)_{T,V,n} = 0 \quad (8.20)$$

$$(d^2 F_A)_{T,V,n} > 0 \quad (8.21)$$

esto es, la energía de Helmholtz es un mínimo en el equilibrio para un sistema evolucionando a T, V, n constante. Ya no hay ninguna referencia al foco de temperatura, sólo hay funciones y variables del sistema A.

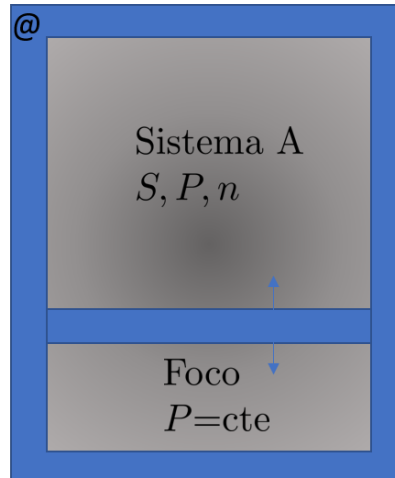


Figura 8.6: Sistema abierto a presión constante.

Ejemplo 2: Equilibrio a (S, P, n) constantes

Vamos a trabajar con un sistema abierto (A) que está simplemente en contacto con un foco de presión P y que, por lo tanto, mantiene constante su presión. El sistema está sujeto a las ligaduras de confinamiento adiabático y masa (número de moles) constante, pero su volumen puede cambiar. Es un sistema en contacto con un foco de presión y rodeado por paredes móviles e impermeables. De igual manera que en el ejemplo anterior, desde el punto de vista del universo, nuestro sistema de trabajo es un sistema compuesto. Está formado por un sistema principal (A), ver figura 8.6, cuyo equilibrio queremos conocer, y por un foco de presión, que mantiene el conjunto a presión constante. La pared que separa ambos es móvil, adiabática e impermeable. El sistema principal puede ser de cualquier tipo, incluso compuesto. La única condición es que esté aislado adiabáticamente y su masa total sea constante para todo el sistema (entre sus partes puede variar) y que la presión sea la misma en todas partes. El sistema global está aislado adiabáticamente luego su equilibrio y estabilidad están caracterizados por las mismas condiciones que en el caso anterior

$$\begin{aligned}(dU)_{S,V,n} &= 0 \\ (d^2U)_{S,V,n} &> 0\end{aligned}$$

Pero la energía del sistema global es:

$$dU = dU_A + dU_F$$

y la variación de energía del foco sólo puede ser por intercambio de volumen,

esto es, la realización de un trabajo

$$dU_F = dW_F = -P_F dV_F$$

Teniendo en cuenta que, para el sistema global $dV = 0 = dV_A + dV_F$ y entonces $dV_F = -dV_A$ y que la presión en el equilibrio es la misma en todas partes $P = P_A = P_F = \text{cte}$, obtenemos

$$\begin{aligned} dU &= dU_A + dU_F = dU_A - P_F dV_F = dU_A + P dV_A = \\ &= d(U_A + PV_A)_{S,P,n} = (dH_A)_{S,P,n} \end{aligned}$$

Repetimos

$$(dU)_{S,V,n} = (dH_A)_{S,P,n} \quad (8.22)$$

Dado que la variación de energía total coincide con la variación de la entalpía del sistema A, las condiciones de equilibrio y estabilidad para el sistema son

$$(dH_A)_{S,P,n} = 0 \quad (8.23)$$

$$(d^2 H_A)_{S,P,n} > 0 \quad (8.24)$$

esto es, la entalpía es un mínimo en el equilibrio para un sistema evolucionando a S, P, n constante. Ya no hay ninguna referencia al foco de presión, sólo hay funciones y variables del sistema A.

Ejemplo 3: Equilibrio a (T, P, n) constantes

Vamos a trabajar con un sistema abierto (A) que está en contacto con un foco de presión P y con un foco de temperatura T . El sistema evoluciona a temperatura y presión constante. Además, está sujeto a la ligadura de masa (número de moles) constante, pero su volumen y entropía pueden cambiar. Es un sistema en contacto con un foco de presión, un foco de temperatura y rodeado por paredes móviles (con el foco de presión), diatérmica (con el foco de temperatura), e impermeables.

De igual manera que en los ejemplos anteriores, desde el punto de vista del universo nuestro sistema de trabajo es un sistema compuesto. Está formado por un sistema principal (A), ver figura 8.7, cuyo equilibrio queremos conocer, y por un foco de presión, que mantiene el conjunto a presión constante, y por un foco de temperatura, que mantiene el conjunto a temperatura constante. El sistema principal puede ser de cualquier tipo, incluso compuesto. La única condición es que su masa total sea constante para todo el sistema (entre sus partes puede variar) y que la presión y temperatura sea la misma en todas partes. El sistema global está aislado adiabáticamente luego su equilibrio y

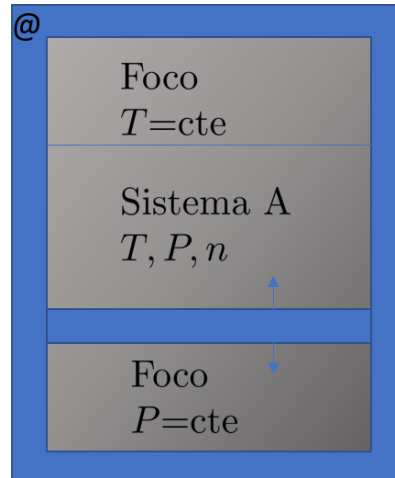


Figura 8.7: Sistema abierto a presión y temperatura constante.

estabilidad están caracterizados por las mismas condiciones que en los casos anteriores

$$(dU)_{S,V,n} = 0$$

$$(d^2U)_{S,V,n} > 0$$

Pero la energía del sistema global es:

$$dU = dU_A + dU_{FP} + dU_{FT}$$

y la variación de energía de los focos ya las hemos calculado antes

$$dU_{FP} = dW_{FP} = -P_{FP}dV_{FP}$$

$$dU_{FT} = dQ_{FT} = T_{FT}dS_{FT}$$

Teniendo en cuenta que, para el sistema global $dV = 0 = dV_A + dV_{FP} + dV_{FT}$ y entonces $dV_{FP} = -dV_A$ y que la presión en el equilibrio es la misma en todas partes $P = P_A = P_{FP} = \text{cte}$. Teniendo en cuenta que, para el sistema global $dS = 0 = dS_A + dS_{FT} + dS_{FP}$ y entonces $dS_{FT} = -dS_A$ y que la temperatura en el equilibrio es la misma en todas partes $T = T_A = T_{FT} = \text{cte}$, obtenemos

$$dU = dU_A + dU_{FP} + dU_{FT} = dU_A + T_{FT}dS_{FT} - P_{FP}dV_{FP} =$$

$$= dU_A - TdS_A + PdV_A = d(U_A - TS_A + PV_A)_{T,P,n} = (dG_A)_{T,P,n}$$

Repetimos

$$(dU)_{S,V,n} = (dG_A)_{T,P,n} \quad (8.25)$$

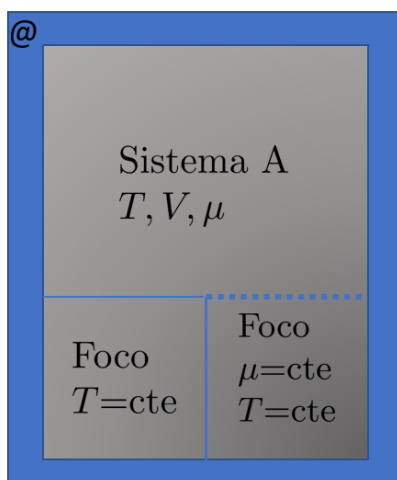


Figura 8.8: Sistema evolucionando a temperatura constante en contacto con un reservorio de partículas que mantiene μ constante.

Dado que la variación de energía total coincide con la variación de la energía de Gibbs del sistema A, las condiciones de equilibrio y estabilidad para el sistema son

$$(dG_A)_{T,P,n} = 0 \quad (8.26)$$

$$(d^2G_A)_{T,P,n} > 0 \quad (8.27)$$

esto es, la energía de Gibbs es un mínimo en el equilibrio para un sistema evolucionando a T, P, n constante. Ya no hay ninguna referencia al foco de presión ni al foco de temperatura, sólo hay funciones y variables del sistema A.

Ejemplo 4: Equilibrio a (T, V, μ) constantes

Vamos a trabajar con un sistema abierto (A) que está en contacto con un foco de temperatura T y un reservorio (foco) de partículas que mantiene constante el potencial químico μ en todo el sistema. La evolución es a temperatura y potencial químico constante. Además, está sujeto a la ligadura de volumen constante, pero su masa y entropía pueden cambiar. Es un sistema en contacto con un foco de partículas y un foco de temperatura; rodeado por paredes rígidas, diatérmica (con el foco de temperatura), y permeable (con el foco de materia).

Desde el punto de vista del universo, nuestro sistema de trabajo es un sistema compuesto. Está formado por un sistema principal (A), ver figura 8.8, cuyo equilibrio queremos conocer, un foco calorífico y el foco de partículas. El sistema principal puede ser de cualquier tipo, incluso compuesto. La

única condición es que su volumen sea constante para todo el sistema (entre sus partes puede variar) y que la temperatura y potencial químico sean los mismos en todas partes. El sistema global está aislado adiabáticamente luego su equilibrio y estabilidad están caracterizados por

$$(dU)_{S,V,n} = 0 \quad (8.28)$$

$$(d^2U)_{S,V,n} > 0 \quad (8.29)$$

Pero la energía del sistema global es:

$$dU = dU_A + dU_{FT} + dU_{F\mu}$$

Entre el sistema y el foco de temperatura hay intercambio de calor, por tanto intercambio de entropía, y la variación de energía del foco es

$$dU_{FT} = dQ_{FT} = T_{FT}dS_{FT}$$

Entre el sistema y el foco de partículas hay intercambio de masa, por tanto trabajo químico, y la variación de energía del foco es

$$dU_{F\mu} = dW_{F\mu} = \mu_{F\mu}dn_{F\mu}$$

Teniendo en cuenta que, para el sistema global, $dS = 0 = dS_A + dS_{FT}$ y entonces $dS_{FT} = -dS_A$ y que la temperatura en el equilibrio es la misma en todas partes $T = T_A = T_{FT} = \text{cte}$; de la misma forma que, para el sistema global, $dn = 0 = dn_A + dn_{F\mu}$ y entonces $dn_{F\mu} = -dn_A$ y que el potencial químico en el equilibrio es el mismo en todas partes $\mu = \mu_A = \mu_{F\mu} = \text{cte}$; obtenemos

$$\begin{aligned} dU &= dU_A + dU_{FT} + dU_{F\mu} = dU_A + T_F dS_F + \mu_{F\mu} dn_{F\mu} = \\ &= dU_A - T dS_A - \mu dn_A = d(U_A - TS_A - \mu n_A)_{T,V,\mu} = (d\Omega_A)_{T,V,\mu} \end{aligned}$$

Repetimos

$$(dU)_{S,V,n} = (d\Omega_A)_{T,V,\mu} \quad (8.30)$$

Dado que la variación de energía total coincide con la variación del potencial Gran Canónico del sistema A, las condiciones de equilibrio y estabilidad para el sistema son

$$(d\Omega_A)_{T,V,\mu} = 0 \quad (8.31)$$

$$(d^2\Omega_A)_{T,V,\mu} > 0 \quad (8.32)$$

esto es, el potencial Gran Canónico es un mínimo en el equilibrio para un sistema evolucionando a T, V, μ constante. Ya no hay ninguna referencia al foco

de temperatura ni de partículas, sólo hay funciones y variables del sistema A.

Conclusión: Equilibrio a $(X_1, \dots, X_k, x_{k+1}, \dots, x_n)$ constantes

Tendríamos un sistema global con k focos para mantener las X_i constantes, y el razonamiento es el mismo que en los casos anteriores. La condición de equilibrio sería que el potencial termodinámico

$$\Psi_k(X_1, \dots, X_k, x_{k+1}, \dots, x_n) = U(x_1, \dots, x_n) - \sum_{i=1}^k X_i x_i$$

sea mínimo

$$(d\Psi_k)_{X_1, \dots, X_k, x_{k+1}, \dots, x_n} = 0 \quad \text{equilibrio.}$$

$$(d^2\Psi_k)_{X_1, \dots, X_k, x_{k+1}, \dots, x_n} > 0 \quad \text{estabilidad.}$$

Esta condición, expresada de esta forma para el sistema que estudiamos en función de variables y potenciales sólo del sistema, garantiza que el conjunto sistema+medio (k focos), que está aislado adiabáticamente, cumple la condición general de que su entropía es la máxima compatible con las ligaduras a que está sometido (y que su energía es la mínima).

Tema 9

Condiciones de equilibrio y estabilidad

9.1. Equilibrio mecánico, térmico y químico.

En el tema anterior hemos concluido que existen unas condiciones de equilibrio termodinámico para cualquier sistema en cualesquier situación en el universo: para un caso general a $(X_1, \dots, X_k, x_{k+1}, \dots, x_n)$ constantes, el potencial

$$\Psi_k(X_1, \dots, X_k, x_{k+1}, \dots, x_n) = U(x_1, \dots, x_n) - \sum_{i=1}^k X_i x_i \quad (9.1)$$

ha de cumplir

$$(d\Psi)_{X_1, \dots, X_k, x_{k+1}, \dots, x_n} = 0 \quad \text{equilibrio.} \quad (9.2)$$

para que el sistema esté en un estado de equilibrio, y

$$(d^2\Psi)_{X_1, \dots, X_k, x_{k+1}, \dots, x_n} > 0 \quad \text{estabilidad.} \quad (9.3)$$

para que ese equilibrio sea estable.

Hemos trabajado mucho para encontrar esas condiciones. Ahora tenemos que ver qué implican para nuestro sistema en términos de las magnitudes que lo definen. Vamos a concretar qué exigen las ecuaciones 9.2 y 9.3 del comportamiento de las variables de estado. Encontraremos que las imposiciones son claras y lógicas para la condición de equilibrio; aunque un poco más esquivas en el caso de la condición de estabilidad.

Veamos unos cuantos ejemplos de equilibrios muy particulares:

- **Equilibrio térmico:** sea un sistema que consta de dos partes (subsistemas) separados por una pared rígida, diatérmica e impermeable;

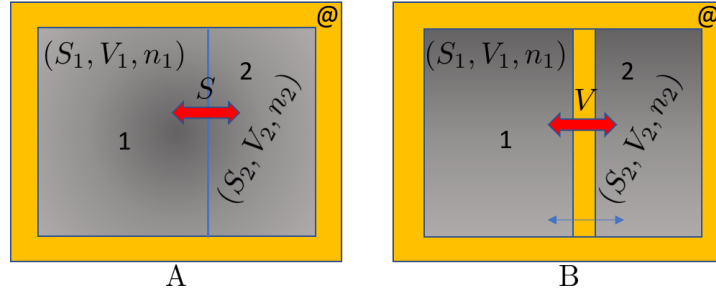


Figura 9.1: (A) Sistemas en contacto diatérmico, la pared es diatérmica, fija e impermeable. (B) Sistemas en contacto mecánico, la pared es móvil, adiabática e impermeable.

figura 9.1 (A). Voy a plantear que están en equilibrio y voy a calcular las consecuencias. En el equilibrio

$$(dU)_{S,V,n} = 0 = dU_1 + dU_2$$

con las ligaduras

$$dn = 0 = dn_1 + dn_2; \quad dV = 0 = dV_1 + dV_2; \quad dS = 0 = dS_1 + dS_2$$

pero los volúmenes y números de moles de (1) y (2) aquí son constantes,

$$dV_1 = dV_2 = 0; \quad dn_1 = dn_2 = 0$$

no así las entropías

$$dS_1 = -dS_2$$

Luego $U \equiv U(S_1, S_2) \equiv U(S_1)$ y puedo escribir

$$dU = \left(\frac{\partial U_1}{\partial S_1} \right)_{V_1, n_1} dS_1 + \left(\frac{\partial U_2}{\partial S_2} \right)_{V_2, n_2} dS_2 = T_1 dS_1 + T_2 dS_2 = 0 \quad (9.4)$$

$$T_1 dS_1 + T_2 dS_2 = (T_1 - T_2) dS_1 = 0 \quad (9.5)$$

ecuación que ha de cumplirse para cualquier valor de la variable independiente, de lo cual se desprende

$$T_1 = T_2 \quad (9.6)$$

El equilibrio exige que la temperatura sea la misma en los dos subsistemas.

- **Equilibrio mecánico:** sea un sistema que consta de dos partes (subsistemas) separados por una pared móvil, adiabática e impermeable; figura 9.1 (B). Voy a plantear que están en equilibrio y ver las exigencias.

En el equilibrio

$$(dU)_{S,V,n} = 0 = dU_1 + dU_2$$

con las ligaduras

$$dn = 0 = dn_1 + dn_2; \quad dV = 0 = dV_1 + dV_2; \quad dS = 0 = dS_1 + dS_2$$

pero las entropías y números de moles de (1) y (2) son constantes

$$dn_1 = dn_2 = 0; \quad dS_1 = dS_2 = 0$$

no así los volúmenes

$$dV_1 = -dV_2$$

Luego $U \equiv U(V_1, V_2) \equiv U(V_1)$ y puedo escribir

$$dU = \left(\frac{\partial U_1}{\partial V_1} \right)_{S_1, n_1} dV_1 + \left(\frac{\partial U_2}{\partial V_2} \right)_{S_2, n_2} dV_2 = -P_1 dV_1 - P_2 dV_2 = 0 \quad (9.7)$$

$$-P_1 dV_1 - P_2 dV_2 = -(P_1 - P_2) dV_1 = 0 \quad (9.8)$$

ecuación que ha de cumplirse para cualquier valor de la variable independiente, de lo cual se desprende

$$P_1 = P_2 \quad (9.9)$$

El equilibrio exige que la presión sea la misma en los dos subsistemas.

- **Equilibrio termoquímico:** sea un sistema que consta de dos partes (subsistemas) separados por una pared fija, diatérmica y permeable, ver figura 9.2(A). Voy a plantear que están en equilibrio y ver las exigencias.

En el equilibrio

$$(dU)_{S,V,n} = 0 = dU_1 + dU_2 \quad (9.10)$$

con las ligaduras

$$dn = 0 = dn_1 + dn_2; \quad dV = 0 = dV_1 + dV_2; \quad dS = 0 = dS_1 + dS_2$$

pero los volúmenes son constantes

$$dV_1 = dV_2 = 0$$

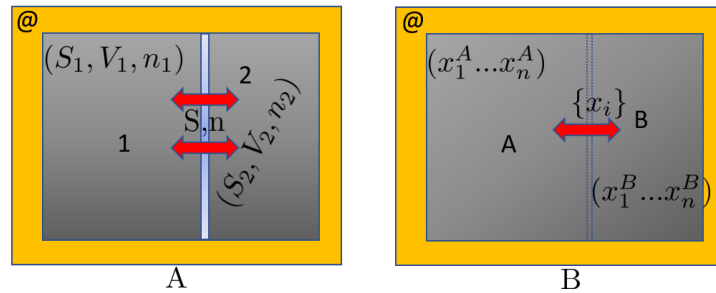


Figura 9.2: (A) Equilibrio termoquímico; dos sistemas en contacto diatérmico con una pared permeable. (B) Equilibrio general de dos subsistemas con un pared imaginaria que permite todo tipo de contacto: móvil, diatérmica, permeable.

y las entropías y números de moles pueden cambiar

$$dS_1 = -dS_2; \quad dn_1 = -dn_2$$

Luego $U \equiv U(S_1, n_1, S_2, n_2) \equiv U(V_1, n_1)$ y puedo escribir

$$dU = \left(\frac{\partial U_1}{\partial S_1} \right)_{V_1, n_1} dS_1 + \left(\frac{\partial U_1}{\partial n_1} \right)_{S_1, V_1} dn_1 + \left(\frac{\partial U_2}{\partial S_2} \right)_{V_2, n_2} dS_2 + \left(\frac{\partial U_2}{\partial n_2} \right)_{S_2, V_2} dn_2 \quad (9.11)$$

$$dU = T_1 dS_1 + T_2 dS_2 + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 = (T_1 - T_2) dS_1 + (\mu_1 - \mu_2) dn_1 = 0 \quad (9.12)$$

Para que esto se cumpla para cualquier valor de las variables independientes S_1 y V_1 , ha de verificarse

$$T_1 = T_2 \quad (9.13)$$

$$\mu_1 = \mu_2 \quad (9.14)$$

El equilibrio exige que los potenciales químicos y la temperatura sean los mismos en los dos subsistemas.

- **Equilibrio cualquiera:** sea un sistema que consta de dos partes (subsistemas) separados por una pared imaginaria, ver figura 9.2 (B). Voy a plantear que están en equilibrio y ver las exigencias.

En el equilibrio, la energía total de los dos subsistemas A y B es:

$$(dU)_{x_i} = 0 = dU^A + dU^B$$

con las ligaduras

$$dx_i = 0 = dx_i^A + dx_i^B; \quad i = 1 \dots n$$

todo puede cambiar y fluir entre los subsistemas

$$dx_i^A = -dx_i^B; \quad i = 1 \dots n$$

Luego $U \equiv U(x_i^A, x_i^B) \equiv U(x_i^A)$ y puedo escribir

$$dU = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial U^A}{\partial x_i^A} \right)_{x_{k \neq i}^A} dx_i^A + \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial U^B}{\partial x_i^B} \right)_{x_{k \neq i}^B} dx_i^B \quad (9.15)$$

$$\begin{aligned} dU &= \sum_{i=1}^n X_i^A dx_i^A + \sum_{i=1}^n X_i^B dx_i^B = \\ &= \sum_{i=1}^n X_i^A dx_i^A - \sum_{i=1}^n X_i^B dx_i^A \quad (9.16) \end{aligned}$$

Finalmente

$$dU = 0 = \sum_{i=1}^n (X_i^A - X_i^B) dx_i^A \quad (9.17)$$

Esto ha de cumplirse para cualquier valor de las variables independientes x_i^A , luego

$$X_i^A = X_i^B \quad ; \quad \forall i = 1, \dots, n \quad (9.18)$$

El equilibrio exige que **los valores de todas las magnitudes intensivas sean los mismos en los dos subsistemas.**

Ahora vamos a pararnos a pensar qué implica el criterio de evolución general que hemos encontrado para las magnitudes de nuestro sistema, en particular para nuestros flujos de energía.

Sabemos que un sistema en las condiciones (x_1, \dots, x_n) va a evolucionar en el sentido en que disminuya su energía, hasta llegar a un estado de equilibrio, donde ésta será la mínima, esto es, $(\Delta U)_{x_i} \leq 0$. Vamos a ir aproximando, para aprovechar los cálculos, $(\Delta U)_{x_i} \approx (dU)_{x_i}$, y esto ya está calculado antes.

Por ejemplo, en el caso del equilibrio térmico habíamos encontrado

$$(dU)_{S,V,n} = (T_1 - T_2) dS_1$$

La evolución ha de ir en el sentido en que

$$(\Delta U)_{S,V,n} \approx (T_1 - T_2)\Delta S_1 \leq 0$$

Ya sabemos que el igual es equilibrio, i.e., $T_1 = T_2$, supongamos que $T_1 > T_2$ entonces forzosamente será $\Delta S_1 < 0$. Esto quiere decir que el sistema 1 cede calor al sistema 2, i.e., el calor ha de pasar del subsistema a más temperatura al de menos para evolucionar y llegar al equilibrio. Como vemos, nuestras ecuaciones marcan el sentido real de evolución del universo.

En el equilibrio mecánico habíamos encontrado

$$(dU)_{S,V,n} = -(P_1 - P_2)dV_1$$

La evolución ha de ir en el sentido en que

$$(\Delta U)_{S,V,n} \approx -(P_1 - P_2)\Delta V_1 \leq 0$$

Ya sabemos que el signo igual significa equilibrio, i.e., $P_1 = P_2$, supongamos que $P_1 > P_2$ entonces forzosamente $\Delta V_1 > 0$. Esto quiere decir que el sistema 1 aumenta de volumen (bajando su presión) y disminuye el volumen del sistema 2, i.e., aumenta su presión, de esta manera evolucionan y llegan al equilibrio.

En el equilibrio termoquímico habíamos encontrado

$$(dU)_{S,V,n} = (T_1 - T_2)dS_1 + (\mu_1 - \mu_2)dn_1$$

La evolución ha de ir en el sentido en que

$$(\Delta U)_{S,V,n} \approx (T_1 - T_2)\Delta S_1 + (\mu_1 - \mu_2)\Delta n_1 \leq 0$$

Para cualesquiera valores de las variables independientes ΔS_1 y Δn_1 (la forma diferencial ha de ser definida negativa).

Sabemos que el signo “=” es equilibrio, i.e., $T_1 = T_2$ y $\mu_1 = \mu_2$, ya hemos visto lo que pasa con las temperaturas, vamos a ver ahora lo que pasa con el flujo de partículas: supongamos que $\mu_1 > \mu_2$ entonces forzosamente $\Delta n_1 < 0$. Esto quiere decir que el sistema 1 cede partículas (bajando su μ_1) al sistema 2 (aumentando μ_2), i.e., de esta manera evolucionan y llegan al equilibrio igualando los potenciales químicos. Se establece un flujo de masa de los más altos potenciales químicos a los bajos.

En un equilibrio general entre dos sistemas A y B:

$$(dU)_{x_i} = \sum_{i=1}^n (X_i^A - X_i^B)dx_i^A$$

La evolución ha de ir en el sentido en que

$$(\Delta U)_{x_i} \approx \sum_{i=1}^n (X_i^A - X_i^B) \Delta x_i^A \leq 0$$

Para cualesquiera valores de las variables independientes Δx_i^A (la forma diferencial ha de ser definida negativa). Si suponemos que los $X_i^A > X_i^B$ entonces $\Delta x_i^A < 0$. Al decrecer x_i^A aumenta x_i^B (la condición de cierre) por tanto decrece X_i^A y aumenta X_i^B llegando al equilibrio. Dicho de otro modo, el flujo de x va de alto a bajo X .

En el caso de sistemas no aislados el razonamiento empleado hasta aquí es completamente válido, pero en lugar de emplear la energía interna U habrá que emplear el potencial termodinámico correspondiente a cada caso.

9.2. Estabilidad intrínseca de sistemas de un solo componente.

El principio extremo básico de la termodinámica implica que

$$dS = 0; \quad d^2S < 0; \quad \text{o} \quad dU = 0; \quad d^2U > 0$$

la primera condición establece que la entropía tiene un valor extremo en el equilibrio y la segunda que ese equilibrio es estable.

Ya hemos visto en la pregunta anterior el significado y consecuencias de que la entropía (o energía) tenga un valor extremo. Tenemos que ver ahora el significado y consecuencias de la condición de estabilidad.

Las consideraciones sobre la estabilidad conducen a algunas de las predicciones más interesantes y significativas de la Termodinámica. En este capítulo vamos a investigar las condiciones en que un sistema permanece estable, siguiendo la formulación hecha por L. Tisza en 1950; y luego incorporada por Callen.

László Tisza (1907-2009) era un físico estadounidense de origen húngaro que era profesor de física emérita en el MIT. Fue colega de los famosos físicos Edward Teller, Lev Landau y Fritz London, e inició la teoría de los dos fluidos del helio líquido.



Figura 9.3: László Tisza (1907-2009)

Más adelante también estudiaremos los casos de inestabilidad: transiciones de fase y puntos críticos.

El problema de la estabilidad se presenta a dos niveles distintos: existe el problema de la estabilidad mutua de dos sistemas simples, que se refiere a la estabilidad de una distribución predicha de energía, volumen o número de moles entre dos sistemas simples separados por una pared apropiada.

Pero también existe el problema de la estabilidad intrínseca que se presenta incluso en el caso de un sistema simple aislado y puro. Es precisamente esta cuestión de la estabilidad intrínseca la que vamos a considerar en primer lugar. Es evidente que el concepto de sistema simple aislado y puro es un tanto arbitrario puesto que podemos subdividir mentalmente el sistema en dos o más partes y por este procedimiento puramente mental nuestro sistema anteriormente simple se transforma en un sistema compuesto: por este artificio el problema de la estabilidad intrínseca se reduce formalmente a un problema de estabilidad mutua.

Aplicaremos la condición de que el equilibrio entre los dos subsistemas imaginarios sea mutuamente estable y de este modo podremos deducir ciertas condiciones matemáticas que tiene que satisfacer la ecuación fundamental de cualquier sistema simple homogéneo dado.

Para el caso concreto de los sistemas simples de un solo componente, la consideración de la estabilidad intrínseca es particularmente transparente y sus resultados son especialmente claros, por esta razón vamos a desarrollar en primer lugar el análisis de este caso especial.

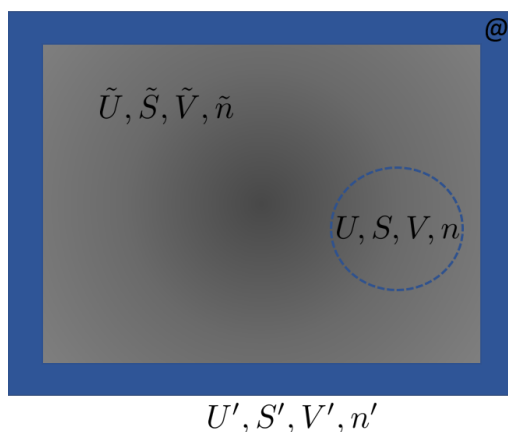


Figura 9.4: Estabilidad intrínseca de un sistema monocomponente.

Tenemos un sistema simple de un solo componente con energía U' , entropía S' , volumen V' y número de moles de ese componente n' , como el representado en la figura 9.4.

Podemos definir una superficie esférica imaginaria de tal forma que dentro de ella estén siempre n moles de sustancia. Estos n moles son un subsistema del sistema total. El resto de moles, \tilde{n} , constituye un segundo subsistema, lo llamaremos subsistema complementario.

Por facilidad, supondremos que el subsistema es muy, muy pequeño, comparado con el sistema total y, por consiguiente, muy pequeño comparado con el subsistema complementario:

$$n \ll \tilde{n} \lesssim n' \quad (9.19)$$

En lo que sigue emplearemos la representación energía y escribiremos las magnitudes en función de cantidades molares.

La energía del sistema total puede escribirse como

$$U' = nu(s, v) + \tilde{n}\tilde{u}(\tilde{s}, \tilde{v}) \quad (9.20)$$

donde hemos empleado los parámetros molares: $U = nu$, $S = ns$. $V = nv$ para el subsistema; lo mismo para el sistema total y el subsistema complementario. Las condiciones de contorno son fáciles de comprender: los números de moles de cada sistema y el número de moles total son todos constantes y $n' = n + \tilde{n}$; el volumen de los subsistemas puede cambiar, pero el total es constante: $V' = V + \tilde{V}$, o también

$$nv + \tilde{n}\tilde{v} = V' \quad (9.21)$$

y para las variaciones virtuales de volumen de los subsistemas

$$ndv + \tilde{n}d\tilde{v} = 0 \quad (9.22)$$

Para aplicar el principio de energía mínima la entropía total ha de ser constante

$$ns + \tilde{n}\tilde{s} = S' \quad (9.23)$$

$$nds + \tilde{n}d\tilde{s} = 0 \quad (9.24)$$

De la ecuación 9.22 y la 9.19 podemos deducir:

$$ndv = -\tilde{n}d\tilde{v}; \quad \frac{|d\tilde{v}|}{|dv|} = \frac{n}{\tilde{n}} \ll 1; \quad |d\tilde{v}| \ll |dv| \quad (9.25)$$

De la ecuación 9.24 y la 9.19 podemos deducir:

$$nds = -\tilde{n}d\tilde{s}; \quad \frac{|d\tilde{s}|}{|ds|} = \frac{n}{\tilde{n}} \ll 1; \quad |d\tilde{s}| \ll |ds| \quad (9.26)$$

La pequeñez de $|d\tilde{v}|$ y $|d\tilde{s}|$ en comparación con $|dv|$ y $|ds|$, **nos va a permitir despreciar las potencias superiores de $|d\tilde{v}|$ y $|d\tilde{s}|$ en el análisis.** Esta es la razón por la que hemos supuesto que nuestro subsistema es pequeño, aunque no va a modificar ninguna de nuestras conclusiones.

Supongamos ahora un desplazamiento virtual: sucede una transferencia virtual de entropía y volumen a través de la pared imaginaria entre subsistema y subsistema complementario; esto produce un desplazamiento virtual en la energía total que puedo calcular por un desarrollo de Taylor, desarrollo que tiene una serie de términos infinita en lo que hace referencia al subsistema pero, de acuerdo con las ecuaciones 9.25 y 9.26, voy a despreciar los términos superiores al primer orden correspondientes al subsistema complementario.

$$\Delta U' = \Delta(U + \tilde{U}) \approx n(du + d^2u + d^3u + \dots) + \tilde{n}d\tilde{u} \quad (9.27)$$

donde

$$du(s, v) = \left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_v ds + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_s dv = Tds - Pdv \quad (9.28)$$

$$d^2u(s, v) = \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial^2 u}{\partial s^2}\right)_v (ds)^2 + 2 \left(\frac{\partial^2 u}{\partial s \partial v}\right) dsdv + \left(\frac{\partial^2 u}{\partial v^2}\right)_s (dv)^2 \right] \quad (9.29)$$

$$d^3u(s, v) = \frac{1}{3!} \left[\left(\frac{\partial^3 u}{\partial s^3}\right)_v (ds)^3 + 3 \left(\frac{\partial^3 u}{\partial s^2 \partial v}\right) (ds)^2 dv + \dots \right] \quad (9.30)$$

$$d\tilde{u}(\tilde{s}, \tilde{v}) = \left(\frac{\partial \tilde{u}}{\partial \tilde{s}}\right)_{\tilde{v}} d\tilde{s} + \left(\frac{\partial \tilde{u}}{\partial \tilde{v}}\right)_{\tilde{s}} d\tilde{v} = \tilde{T}d\tilde{s} - \tilde{P}d\tilde{v} \quad (9.31)$$

Para no escribir tanto emplearemos la notación

$$u_{ss} = \left(\frac{\partial^2 u}{\partial s^2}\right)_v = \left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_v \quad (9.32)$$

$$u_{sv} = u_{vs} = \left(\frac{\partial^2 u}{\partial s \partial v}\right) = - \left(\frac{\partial P}{\partial s}\right)_v = \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s \quad (9.33)$$

$$u_{vv} = \left(\frac{\partial^2 u}{\partial v^2}\right)_s = - \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_s \quad (9.34)$$

ahora la ecuación 9.29 queda

$$d^2u(s, v) = \frac{1}{2} [u_{ss}(ds)^2 + 2u_{sv}dsdv + u_{vv}(dv)^2] \quad (9.35)$$

Si el sistema está en equilibrio ha de cumplirse $dU = 0$, esto es $ndu + \tilde{n}d\tilde{u} = 0$ lo cual lleva, como sabemos a la igualdad de temperaturas y presiones: $Tds - Pdv + \tilde{T}d\tilde{s} - \tilde{P}d\tilde{v} = (T - \tilde{T})ds - (P - \tilde{P})dv = 0$. Con lo cual la

ecuación 9.27, se simplifica y queda

$$\Delta U' \approx n(d^2u + d^3u + \dots) \quad (9.36)$$

El requerimiento de estabilidad es que $\Delta U' > 0$, pues la energía ha de ser un mínimo. Esto quiere decir (despreciando términos superiores al segundo) que $\Delta U' \approx nd^2u > 0$, esto es:

$$d^2u(s, v) = \frac{1}{2} [u_{ss}(ds)^2 + 2u_{sv}dsdv + u_{vv}(dv)^2] > 0 \quad (9.37)$$

para todos los pares posibles de valores de ds y dv (salvo el caso trivial $ds = dv = 0$).

La cantidad entre corchetes es una **forma cuadrática homogénea** de las dos variables s y v . La condición de que la misma sea positiva para todos los pares de valores de ds y dv se conoce como condición de que la forma cuadrática sea **definida positiva**.

Si la forma cuadrática fuera de la forma $A(dx)^2 + B(dy)^2 > 0$ es decir, sin término cruzado, la condición se cumple cuando A y B sean siempre positivos. Nuestra misión va a ser transformar nuestra expresión con términos cruzados en otra expresión de la forma cuadrática sin términos cruzados (en esencia cambiar la base en que expresamos la forma cuadrática). Para ello tendremos que cambiar de variables y pasar de usar (s, v) a emplear otras adecuadas a nuestro propósito.

Vamos a introducir la T como nueva variable en lugar de la s .

$$dT(s, v) = \left(\frac{\partial T}{\partial s} \right)_v ds + \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_s dv = \left(\frac{\partial^2 u}{\partial s^2} \right)_v ds + \left(\frac{\partial u}{\partial v \partial s} \right) dv \quad (9.38)$$

$$dT(s, v) = u_{ss}ds + u_{sv}dv \quad (9.39)$$

$$ds = \frac{1}{u_{ss}}dT - \frac{u_{sv}}{u_{ss}}dv \quad (9.40)$$

y este ds lo sustituimos en

$$d^2u(s, v) = \frac{1}{2} [u_{ss}(ds)^2 + 2u_{sv}dsdv + u_{vv}(dv)^2] > 0$$

obteniendo

$$d^2u(T, v) = \frac{1}{2} \left[u_{ss} \left(\frac{1}{u_{ss}}dT - \frac{u_{sv}}{u_{ss}}dv \right)^2 + u_{sv} \left(\frac{1}{u_{ss}}dT - \frac{u_{sv}}{u_{ss}}dv \right) dv + \frac{1}{2} u_{vv} (dv)^2 \right] > 0$$

haciendo las operaciones, el término cruzado se elimina, quedando

$$d^2u(T, v) = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{u_{ss}} (dT)^2 + \left(u_{vv} - \frac{u_{sv}^2}{u_{ss}} \right) (dv)^2 \right] > 0 \quad (9.41)$$

Para que el sistema esté en equilibrio estable han de cumplirse las condiciones

$$\frac{1}{u_{ss}} > 0 \quad (9.42)$$

$$\left(u_{vv} - \frac{u_{sv}^2}{u_{ss}} \right) > 0 \quad (9.43)$$

Esta última condición puede escribirse de una manera más fácil y podremos ver qué significa. Comparando las expresiones

$$d^2u(T, v) = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{u_{ss}} (dT)^2 + \left(u_{vv} - \frac{u_{sv}^2}{u_{ss}} \right) (dv)^2 \right] > 0$$

$$d^2u(T, v) = \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial^2 u}{\partial T^2} \right)_v (dT)^2 + \left(\frac{\partial^2 u}{\partial v^2} \right)_T (dv)^2 \right]$$

deducimos

$$\left(\frac{\partial^2 u}{\partial T^2} \right)_v = \frac{1}{u_{ss}} > 0 \quad (9.44)$$

$$\left(\frac{\partial^2 u}{\partial T \partial v} \right) = 0 \quad (9.45)$$

$$\left(\frac{\partial^2 u}{\partial v^2} \right)_T = \left(u_{vv} - \frac{u_{sv}^2}{u_{ss}} \right) > 0 \quad (9.46)$$

Repetimos, nuestra idea es ver qué significan estas condiciones de estabilidad, y la segunda condición está expresada de forma complicada. Vamos a trabajarla un poco más

$$\left(\frac{\partial^2 u}{\partial v^2} \right)_T = \left(\frac{\partial^2 u}{\partial v^2} \right)_s - \frac{\left(\frac{\partial^2 u}{\partial s \partial v} \right)^2}{\left(\frac{\partial^2 u}{\partial s^2} \right)_v} = - \left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_s - \left[\left(- \frac{\partial P}{\partial s} \right)_v \right]^2 \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v$$

$$\left(\frac{\partial^2 u}{\partial v^2} \right)_T = - \left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_s - \left(\frac{\partial P}{\partial s} \right)_v \left(\frac{\partial P}{\partial s} \right)_v \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v$$

$$\left(\frac{\partial^2 u}{\partial v^2} \right)_T = - \left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_s - \left(\frac{\partial P}{\partial s} \right)_v \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v$$

Y aquí hay que recordar una relación de Maxwell que proviene de la energía de Helmholtz

$$df = -sdT - Pdv$$

$$-\left(\frac{\partial^2 f}{\partial T \partial v}\right) = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T$$

Entonces

$$\left(\frac{\partial^2 u}{\partial v^2}\right)_T = -\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_s - \left(\frac{\partial P}{\partial s}\right)_v \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T \quad (9.47)$$

Por otro lado, examinemos lo siguiente:

$$dP(s, v) = \left(\frac{\partial P}{\partial s}\right)_v ds + \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_s dv$$

luego

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial s}\right)_v \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T + \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_s \quad (9.48)$$

que hay que comparar con la ecuación 9.47, con la conclusión

$$\left(\frac{\partial^2 u}{\partial v^2}\right)_T = -\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T \quad (9.49)$$

o también

$$\left(\frac{\partial^2 u}{\partial v^2}\right)_T = -\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial^2 f}{\partial v^2}\right)_T \quad (9.50)$$

La relación que hemos encontrado es ciertamente interesante, dado que

$$f(T, v) = u(s, v) - Ts$$

aparece el resultado

$$\left(\frac{\partial^2 u}{\partial v^2}\right)_T = \left(\frac{\partial^2 f}{\partial v^2}\right)_T \quad (9.51)$$

$$\left(\frac{\partial^2 u}{\partial v^2}\right)_T = \left(\frac{\partial^2(u - Ts)}{\partial v^2}\right)_T \quad (9.52)$$

En el cálculo de una diferencial segunda de u a T constante el término lineal Ts es nulo en el resultado final. Esto tenemos que recordarlo para cálculos posteriores. Cuidado, obviamente esto sólo es cierto al trabajar con potenciales termodinámicos que se diferencian en la intensiva que es constante en la diferencial.

Ha sido un largo camino, pero recordemos ahora las expresiones 9.44, 9.45 y 9.46, que caracterizan la estabilidad del sistema:

$$\left(\frac{\partial^2 u}{\partial T^2}\right)_v = \frac{1}{u_{ss}} = \frac{1}{\left(\frac{\partial^2 u}{\partial s^2}\right)_v} = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v > 0 \quad (9.53)$$

$$\left(\frac{\partial^2 u}{\partial T \partial v}\right) = 0 \quad (9.54)$$

$$\left(\frac{\partial^2 u}{\partial v^2}\right)_T = \left(\frac{\partial^2 f}{\partial v^2}\right)_T = -\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = \left(u_{vv} - \frac{u_{sv}^2}{u_{ss}}\right) > 0 \quad (9.55)$$

pero que se pueden poner

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v = \frac{c_v}{T} > 0 \quad (9.56)$$

$$-\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = \frac{1}{k_T v} > 0 \quad (9.57)$$

dado que T y v sólo pueden tener valores positivos, las dos condiciones (sólo teníamos 2 variables) para que exista estabilidad son

$$c_v > 0 \quad (9.58)$$

$$k_T > 0 \quad (9.59)$$

El calor molar a volumen constante y la compresibilidad isotérmica han de ser positivos. Dado que c_p es mayor que c_v , el calor molar a presión constante también ha de ser positivo. Recordando el teorema de Reech, vemos que k_S también ha de ser positiva. En resumen, **todas las capacidades caloríficas y compresibilidades han de ser positivas**. Esto quiere decir que cuando calientas un sistema, ha de subir su temperatura; cuando comprimes un sistema ha de reducirse su volumen; si haces fuerza sobre un hilo, aumenta la longitud; si aumentas la diferencia de potencial, aumenta la carga; si aumentas el campo magnético, aumenta la imanación, etc... (aumento de X , implica aumento de x).

El contenido físico de estos resultados se conoce como Principio de Le Chatelier.

Este principio fue enunciado por Henry-Louis Le Chatelier en 1884. En su obra de 1888 "Les équilibres chimiques", Le Chatelier lo aplicó para estudiar el efecto de variaciones de la presión y otras condiciones sobre las reacciones químicas. Sin embargo, sus conclusiones habían sido anticipadas por Gibbs. Este principio es de enorme utilidad en la industria química pues permite determinar los procesos más eficientes.

De acuerdo con este principio, el criterio de estabilidad es que **los procesos espontáneos que siguen a una desviación del equilibrio se efectúan en la dirección que tiende a restablecer el equilibrio en el sistema**. Veamos ejemplos:

- Si creamos un desequilibrio haciendo que dos partes de un sistema se encuentren a dos temperaturas diferentes, el sistema va a hacer pasar calor desde el subsistema a temperatura alta a la baja; de este modo aumenta la temperatura baja y decrece la alta, progresando hacia el equilibrio.
- Si creamos un desequilibrio haciendo que dos partes de un sistema se encuentren a dos presiones diferentes, entonces la pared imaginaria que las separa va a aumentar de volumen en la zona que tenga más presión y bajar de volumen en la que esté a presión más baja; con esto baja la presión alta y sube la baja; se llegará al equilibrio.
- Si se crea una diferencia de potencial químico, aparecerá un flujo de materia de la zona de alto potencial a la de bajo, alcanzándose equilibrio cuando los potenciales químicos se igualen.
- Si aparece una diferencia de potencial en un sistema eléctrico, va a pasar carga de la zona con alto potencial a la zona de más bajo potencial; bajando el potencial alto y subiendo el bajo hasta que se igualen.

En cualquier sistema simple de un solo componente una porción arbitraria del sistema se encontrará en equilibrio estable con el resto si la ecuación fundamental se ajusta a las desigualdades que hemos encontrado. Si la ecuación fundamental fuese tal que no se cumplieran las desigualdades, el sistema no podría mantener la homogeneidad. La ecuación fundamental de cualquier sistema simple homogéneo ha de ser forzosamente coherente con las desigualdades anteriores.

Se observa normalmente que un sistema simple satisface los criterios de estabilidad, pero a medida que las ligaduras externas se modifican en una dirección dada, las desigualdades van aproximándose a igualdades. Extrapolando el comportamiento de un sistema de manera continua podemos esperar que, al llevarlo a ciertas regiones de su diagrama de estados, entre en conflicto con criterios de estabilidad. Entonces se observa que el sistema deja de ser homogéneo y se separa en una o más fases o cambia de fase. Los fenómenos de fusión y vaporización están íntimamente ligados con la violación de los criterios de estabilidad.

9.3. Estabilidad mutua de sistemas de un solo componente.

En la pregunta anterior hemos concluido que, para que un sistema $u(s,v)$, sea estable han de cumplirse dos condiciones

$$u_{ss} > 0; \quad \rightarrow c_v > 0 \quad (9.60)$$

$$\left(u_{vv} - \frac{u_{sv}^2}{u_{ss}} \right) > 0; \quad \rightarrow k_T > 0 \quad (9.61)$$

Teniendo en cuenta los dos resultados, se sigue que $u_{vv} > 0$, entonces

$$\left(\frac{\partial^2 u}{\partial v^2} \right)_s = - \left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_s = + \frac{1}{vk_s}; \quad \rightarrow k_S > 0 \quad (9.62)$$

y, recordando el teorema de Reech

$$\left(\frac{k_S}{k_T} \right) = \left(\frac{c_V}{c_P} \right); \quad \rightarrow k_S = \frac{k_T c_V}{c_P} > 0 \quad (9.63)$$

Consideremos ahora dos sistemas acoplados que interactúan a través de una pared. El equilibrio común vendrá garantizado por las condiciones de equilibrio ya vistas anteriormente. Vamos ahora a analizar las condiciones para que ese equilibrio sea estable: podemos adelantar que el equilibrio mutuo será estable si cada uno de los sistemas individuales se encuentra en equilibrio estable.

Sean entonces dos sistemas simples acoplados a través de una pared móvil y diatérmica pero impenetrable a la materia, la variación de energía en un proceso virtual es:

$$\Delta U = n^{(1)}(du^{(1)} + d^2u^{(1)} + \dots) + n^{(2)}(du^{(2)} + d^2u^{(2)} + \dots)$$

Donde los superíndices entre paréntesis se refieren a los dos sistemas en equilibrio (1 y 2). A causa de que están en equilibrio $n^{(1)}du^{(1)} + n^{(2)}du^{(2)} = 0$, y los términos de segundo orden determinan la estabilidad:

$$\Delta U = n^{(1)}d^2u^{(1)} + n^{(2)}d^2u^{(2)} > 0$$

Con las ligaduras o condiciones de contorno:

$$n^{(1)}dv^{(1)} + n^{(2)}dv^{(2)} = 0$$

$$n^{(1)}ds^{(1)} + n^{(2)}ds^{(2)} = 0$$

pues el volumen y la entropía total es constante.

Entonces tenemos la siguiente relación entre las variaciones de magnitudes en los sistemas

$$dv^{(2)} = -\frac{n^{(1)}}{n^{(2)}}dv^{(1)}; \quad ds^{(2)} = -\frac{n^{(1)}}{n^{(2)}}ds^{(1)} \quad (9.64)$$

y ahora el término cuadrático toma la forma

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2}n^{(1)} [u_{ss}^{(1)}(ds^{(1)})^2 + 2u_{sv}^{(1)}ds^{(1)}dv^{(1)} + u_{vv}^{(1)}(dv^{(1)})^2] + \\ & + \frac{1}{2}n^{(2)} [u_{ss}^{(2)}(ds^{(2)})^2 + 2u_{sv}^{(2)}ds^{(2)}dv^{(2)} + u_{vv}^{(2)}(dv^{(2)})^2] > 0 \end{aligned} \quad (9.65)$$

Ahora tenemos que sustituir los valores de $dv^{(2)}$ y $ds^{(2)}$ en esta ecuación, obteniendo

$$\begin{aligned} & \frac{(n^{(1)})^2}{2} \left[\left(\frac{u_{ss}^{(1)}}{n^{(1)}} + \frac{u_{ss}^{(2)}}{n^{(2)}} \right) (ds^{(1)})^2 + \right. \\ & \quad \left. + 2 \left(\frac{u_{sv}^{(1)}}{n^{(1)}} + \frac{u_{sv}^{(2)}}{n^{(2)}} \right) ds^{(1)}dv^{(1)} + \right. \\ & \quad \left. \left(\frac{u_{vv}^{(1)}}{n^{(1)}} + \frac{u_{vv}^{(2)}}{n^{(2)}} \right) (dv^{(1)})^2 \right] > 0 \end{aligned} \quad (9.66)$$

Ahora hay que hacer el mismo proceso que en la pregunta anterior: eliminar el término con diferenciales cruzadas en la forma diferencial que ha de ser definida positiva. Para ello tenemos que cambiar de la variable $ds^{(1)}$ a la nueva $dT^{(1)}$. Con ello obtendremos exactamente el mismo resultado que antes, los coeficientes que ahora han de ser positivos son

$$\frac{u_{ss}^{(1)}}{n^{(1)}} + \frac{u_{ss}^{(2)}}{n^{(2)}} > 0 \quad (9.67)$$

$$\left(\frac{u_{vv}^{(1)}}{n^{(1)}} + \frac{u_{vv}^{(2)}}{n^{(2)}} \right) - \frac{\left(\frac{u_{sv}^{(1)}}{n^{(1)}} + \frac{u_{sv}^{(2)}}{n^{(2)}} \right)^2}{\left(\frac{u_{ss}^{(1)}}{n^{(1)}} + \frac{u_{ss}^{(2)}}{n^{(2)}} \right)} > 0 \quad (9.68)$$

se puede comparar con la solución para los sistemas por separado

$$u_{ss}^{(1)} > 0; \quad u_{ss}^{(2)} > 0 \quad (9.69)$$

$$\left(u_{vv}^{(1)} - \frac{(u_{sv}^{(1)})^2}{u_{ss}^{(1)}} \right) > 0; \quad \left(u_{vv}^{(2)} - \frac{(u_{sv}^{(2)})^2}{u_{ss}^{(2)}} \right) > 0 \quad (9.70)$$

Fácilmente se deduce que si los dos sistemas están en equilibrio intrínseco se cumple

$$\begin{aligned} u_{ss}^{(1)} > 0; & \quad u_{ss}^{(2)} > 0 \\ u_{vv}^{(1)} > 0; & \quad u_{vv}^{(2)} > 0 \end{aligned}$$

y entonces también se cumple la condición de equilibrio mutuo

$$\frac{u_{ss}^{(1)}}{n^{(1)}} + \frac{u_{ss}^{(2)}}{n^{(2)}} > 0$$

Demostrar que se cumple la segunda condición 9.68, no va a ser tan fácil.

Hagamos un cambio de nomenclatura

$$A = \frac{u_{ss}}{n} > 0; \quad B = \frac{u_{sv}}{n}; \quad C = \frac{u_{vv}}{n} > 0$$

Ahora escribo la condición de estabilidad 9.68

$$(C^{(1)} + C^{(2)}) - \frac{(B^{(1)} + B^{(2)})^2}{(A^{(1)} + A^{(2)})} > 0$$

Y ahora con mucha calma operamos

$$\begin{aligned} & (A^{(1)} + A^{(2)})(C^{(1)} + C^{(2)}) - (B^{(1)} + B^{(2)})^2 = \\ & = (A^{(1)} + A^{(2)})C^{(1)} + (A^{(1)} + A^{(2)})C^{(2)} - (B^{(1)})^2 - 2B^{(1)}B^{(2)} - (B^{(2)})^2 = \\ & = \left(1 + \frac{A^{(2)}}{A^{(1)}}\right) A^{(1)}C^{(1)} + \left(1 + \frac{A^{(1)}}{A^{(2)}}\right) A^{(2)}C^{(2)} - (B^{(1)})^2 - \frac{A^{(2)}}{A^{(1)}}(B^{(1)})^2 + \\ & + \frac{A^{(2)}}{A^{(1)}}(B^{(1)})^2 - (B^{(2)})^2 - \frac{A^{(1)}}{A^{(2)}}(B^{(2)})^2 + \frac{A^{(1)}}{A^{(2)}}(B^{(2)})^2 - 2B^{(1)}B^{(2)} = \\ & = \left(1 + \frac{A^{(2)}}{A^{(1)}}\right) (A^{(1)}C^{(1)} - (B^{(1)})^2) + \left(1 + \frac{A^{(1)}}{A^{(2)}}\right) (A^{(2)}C^{(2)} - (B^{(2)})^2) + \\ & + \frac{(A^{(1)}B^{(2)} - A^{(2)}B^{(1)})^2}{A^{(1)}A^{(2)}} > 0 \end{aligned}$$

Pero como los $A > 0$ entonces

$$\left(1 + \frac{A^{(2)}}{A^{(1)}}\right) > 0$$

y

$$\left(1 + \frac{A^{(1)}}{A^{(2)}}\right) > 0$$

Los términos $(A^{(1)}C^{(1)} - (B^{(1)})^2) > 0$ y $(A^{(2)}C^{(2)} - (B^{(2)})^2) > 0$, son positivos, ya que son justamente la condición de equilibrio para los dos sistemas, positivos por tanto. El último término tiene un numerador positivo y el denominador es también positivo. **Todo es positivo.** Queda demostrado que si los dos sistemas son intrínsecamente estables, entonces son mutuamente estables. La estabilidad del equilibrio mutuo está garantizada por la estabilidad intrínseca de los sistemas individuales.

9.4. Estabilidad intrínseca general.

Los resultados que vamos a descubrir en esta sección son una generalización de los anteriores para cualquier sistema físico. Habíamos encontrado que un sistema $u(s, v)$ requería las condiciones $u_{ss} > 0$ y $f_{vv} > 0$ para estar en equilibrio estable. Si se trata de un sistema general $U(x'_1, \dots, x'_n) \equiv U(S, x'_2, \dots, x'_{n-1}, m)$, primero definamos las variables molares (sea x'_n el número de moles):

$$u = \frac{U}{x'_n}; \quad s = \frac{S}{x'_n}; \quad \text{o, en general} \quad x_i = \frac{x'_i}{x'_n}$$

con lo cual usaremos

$$u(x_1, \dots, x_{n-1})$$

Igual que en nuestro caso particular $U(S, V, n) \rightarrow u(s, v)$ y encontrábamos dos condiciones, ahora tenemos $n - 1$ variables y encontraremos $n - 1$ condiciones. La elección de x'_n no es única, puede ser el número de moles totales, el de un componente, o cualquier magnitud conveniente constante en el sistema. Para ver las condiciones de estabilidad escribamos la diferencial segunda de la energía

$$U^T = x'_n u(x_1, \dots, x_{n-1}) + \tilde{x}'_n \tilde{u}(\tilde{x}_1, \dots, \tilde{x}_{n-1})$$

$$d^2 u^T \approx \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=1}^{n-1} u_{ij} dx_i dx_j > 0 \quad (9.71)$$

La forma diferencial ha de ser definida positiva. Ahora se trata de poner esta forma cuadrática en función de términos elevados al cuadrado; tiene que quedar $\sum A_i (dx_i)^2$. La forma de hacer esta transformación no es única, pero un teorema de Álgebra (Ley de la inercia de Sylvester) garantiza que el número de coeficientes positivos, negativos y nulos es constante cualquiera que sea la transformación empleada. La condición de estabilidad será que todos sean positivos, luego el resultado no se verá afectado por la transformación que

empleemos. Lo primero será aislar todos los términos que contengan $d\mathbf{x}_1$ en la condición 9.71:

$$u_{11}(d\mathbf{x}_1)^2 + 2 \sum_{j=2}^{n-1} u_{1j} d\mathbf{x}_1 dx_j + \sum_{i=2}^{n-1} \sum_{j=2}^{n-1} u_{ij} dx_i dx_j > 0 \quad (9.72)$$

Vamos a emplear la variable

$$X_1 = \left(\frac{\partial u}{\partial x_1} \right)_{x_j \neq 1} \quad (9.73)$$

diferenciando

$$dX_1 = \sum_{j=1}^{n-1} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x_1 \partial x_j} \right)_{x_k \neq 1 \neq j} dx_j = u_{11} dx_1 + \sum_{j=2}^{n-1} u_{1j} dx_j \quad (9.74)$$

$$(dX_1)^2 = u_{11}^2 (dx_1)^2 + 2u_{11} \sum_{j=2}^{n-1} u_{1j} dx_1 dx_j + \sum_{i=2}^{n-1} \sum_{j=2}^{n-1} u_{1i} u_{1j} dx_i dx_j \quad (9.75)$$

Ahora tengo el valor de dx_1 y $(dx_1)^2$ en estas dos últimas ecuaciones, sólo hay que despejarlos y sustituir en la ecuación 9.72.

Con la nueva variable X_1 la condición nos queda

$$d^2 u = \left[\frac{1}{u_{11}} (dX_1)^2 + \sum_{i=2}^{n-1} \sum_{j=2}^{n-1} \left(u_{ij} - \frac{u_{1i} u_{1j}}{u_{11}} \right) dx_i dx_j \right] > 0 \quad (9.76)$$

donde

$$\left(\frac{\partial^2 u}{\partial x_i \partial x_j} \right)_{X_1, x_k \neq j \neq i} = \left(u_{ij} - \frac{u_{1i} u_{1j}}{u_{11}} \right) \quad (9.77)$$

Pero ya habíamos visto que se podía poner

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x_i \partial x_j} \right)_{X_1, x_k \neq j \neq i} &= \left(\frac{\partial^2 (u - X_1 x_1)}{\partial x_i \partial x_j} \right)_{X_1, x_k \neq j \neq i} = \\ &= \left(\frac{\partial^2 \Psi^{(1)}}{\partial x_i \partial x_j} \right)_{X_1, x_k \neq j \neq i} \end{aligned} \quad (9.78)$$

donde $\Psi^{(1)}$ es el potencial termodinámico obtenido de u cambiando x_1 por X_1 , i.e., $\Psi^{(1)}(X_1, x_2, \dots, x_{n-1}) = u - X_1 x_1$. De acuerdo con nuestra nomenclatura:

$$\left(\frac{\partial^2 \Psi^{(1)}}{\partial x_i \partial x_j} \right)_{X_1, x_k \neq j \neq i} = \Psi_{ij}^{(1)} \quad (9.79)$$

Con la nueva variable X_1 la condición nos queda

$$d^2u = \left[\frac{1}{u_{11}}(dX_1)^2 + \sum_{i=2}^{n-1} \sum_{j=2}^{n-1} \Psi_{ij}^{(1)} dx_i dx_j \right] > 0 \quad (9.80)$$

La buena noticia es que hemos eliminado los términos cruzados en x_1 , la mala es que hay que seguir el procedimiento con la x_2 . Separemos los términos con x_2

$$d^2u = \left[\frac{1}{u_{11}}(dX_1)^2 + \Psi_{22}^{(1)}(dx_2)^2 + 2 \sum_{j=3}^{n-1} \Psi_{2j}^{(1)} dx_2 dx_j + \sum_{i=3}^{n-1} \sum_{j=3}^{n-1} \Psi_{ij}^{(1)} dx_i dx_j \right] > 0 \quad (9.81)$$

Y ahora trabajaremos con la intensiva

$$X_2 = \left(\frac{\partial \Psi^{(1)}}{\partial x_2} \right)_{X_1, x_k \neq 2} = \left(\frac{\partial u}{\partial x_2} \right)_{x_k \neq 2} \quad (9.82)$$

Ya sabemos que hay que despejar dx_2 y su cuadrado en función de X_2

$$dX_2 = \Psi_{21}^{(1)} dX_1 + \Psi_{22}^{(1)} dx_2 + \sum_{i=3}^{n-1} \Psi_{2i}^{(1)} dx_i$$

$$dX_2^{(1)} = dX_2 - \Psi_{21}^{(1)} dX_1 = \Psi_{22}^{(1)} dx_2 + \sum_{i=3}^{n-1} \Psi_{2i}^{(1)} dx_i$$

Nótese la notación $dX_2^{(1)}$ para señalar que $dX_2^{(1)}$ y dX_2 coinciden a $X_1 = cte$ (que va a ser nuestro caso). Ahora despejamos dx_2 y calculamos $(dx_2)^2$ y sustituimos en la forma cuadrática, obteniendo

$$d^2u = \left[\frac{1}{u_{11}}(dX_1)^2 + \frac{1}{\Psi_{22}^{(1)}}(dX_2^{(1)})^2 + \sum_{i=3}^{n-1} \sum_{j=3}^{n-1} \left(\Psi_{ij}^{(1)} - \frac{\Psi_{2i}^{(1)} \Psi_{2j}^{(1)}}{\Psi_{22}^{(1)}} \right) dx_i dx_j \right] > 0 \quad (9.83)$$

Veamos el último término de la forma cuadrática

$$\left(\frac{\partial^2 u}{\partial x_i \partial x_j} \right)_{X_1, X_2, x_k \neq i \neq j} = \left(\Psi_{ij}^{(1)} - \frac{\Psi_{2i}^{(1)} \Psi_{2j}^{(1)}}{\Psi_{22}^{(1)}} \right)$$

pero

$$\left(\frac{\partial^2 u}{\partial x_i \partial x_j} \right)_{X_1, X_2, x_k \neq i \neq j} = \left(\frac{\partial^2 (u - X_1 x_1 - X_2 x_2)}{\partial x_i \partial x_j} \right)_{X_1, X_2, x_k \neq i \neq j} = \left(\frac{\partial^2 \Psi^{(2)}}{\partial x_i \partial x_j} \right)_{X_1, X_2, x_k \neq i \neq j}$$

Y ahora

$$d^2 u = \left[\frac{1}{u_{11}} (dX_1)^2 + \frac{1}{\Psi_{22}^{(1)}} (dX_2^{(1)})^2 + \sum_{i=3}^{n-1} \sum_{j=3}^{n-1} \Psi_{ij}^{(2)} dx_i dx_j \right] > 0 \quad (9.84)$$

Sigamos el procedimiento, separamos los términos con 3, definimos X_3 y adelante, obteniendo

$$d^2 u = \left[\frac{1}{u_{11}} (dX_1)^2 + \frac{1}{\Psi_{22}^{(1)}} (dX_2^{(1)})^2 + \frac{1}{\Psi_{33}^{(2)}} (dX_3^{(2)})^2 + \sum_{i=4}^{n-1} \sum_{j=4}^{n-1} \Psi_{ij}^{(3)} dx_i dx_j \right] > 0 \quad (9.85)$$

Siguiendo el procedimiento hasta el final

$$d^2 u = \sum_{i=1}^{n-1} \frac{1}{\Psi_{ii}^{(i-1)}} (dX_i^{(i-1)})^2 > 0 \quad (9.86)$$

La estabilidad exige que todos los coeficientes

$$\Psi_{ii}^{(i-1)} > 0; \quad i = 1, \dots, n-1 \quad (9.87)$$

Todos los casos que hemos obtenido son casos particulares de esta forma general.

Para fijar ideas pongamos un ejemplo: gas magnético cargado, la ecuación fundamental va a ser $U(S, V, M, Z, n)$, las intensivas $(T, -P, H, \epsilon, \mu)$, los potenciales termodinámicos sucesivos son

$$\Psi_{ii}^{(i-1)} > 0; \quad i = 1, \dots, n-1$$

en nuestro caso los potenciales son

$$u(s, v, m, z); \quad f(T, v, m, z); \quad g(T, P, m, z); \quad \Psi(T, P, H, z)$$

y las condiciones de estabilidad resultan ser

$$\begin{aligned}
 u_{ss} &= \left(\frac{\partial^2 u}{\partial s^2} \right)_{v,m,z} = \left(\frac{\partial T}{\partial s} \right)_{v,m,z} = \frac{T}{C_{v,m,z}} > 0 \\
 f_{vv} &= \left(\frac{\partial^2 f}{\partial v^2} \right)_{T,m,z} = - \left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_{T,m,z} = \frac{1}{k_{T,m,z}} > 0 \\
 g_{mm} &= \left(\frac{\partial^2 g}{\partial m^2} \right)_{T,P,z} = \left(\frac{\partial H}{\partial m} \right)_{T,P,z} > 0 \\
 \Psi_{zz} &= \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} \right)_{T,P,H} = \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial z} \right)_{T,P,H} > 0
 \end{aligned}$$

Tema 10

El Tercer Principio

10.1. Comportamiento de los sistemas a bajas temperaturas

El diseño de dispositivos para alcanzar temperaturas cada vez más bajas ha sido, en los últimos 100 años, uno de los retos más interesantes de la física experimental.

- 1860, Kirk consiguió 234,0 K.
- 1960, Kurti, desimanación adiabática, 10 mK.
- 1995, Univ. Colorado-MIT (1995) 1mK.
- 1999, grupo μ KI, Aalto University, Finlandia. 100 pK, enfriamiento de espines nucleares de una muestra de rodio.
- 2017, se ha desarrollando un aparato (cold atom laboratory) para ser lanzado al espacio y conseguir (en la estación espacial) temperaturas de 1 pK (????).

Cuando la temperatura tiende a 0 K se presenta un problema muy peculiar, tanto desde el punto de vista físico como matemático. Existe una singularidad en:

$$\int \frac{dQ}{T}$$

No sería de extrañar que los sistemas físicos se comportaran de tal modo que evitaran esta singularidad.

El término temperatura baja ha de tomarse con precaución: una temperatura aparentemente pequeña como 5K resulta ser muy grande si se tiene

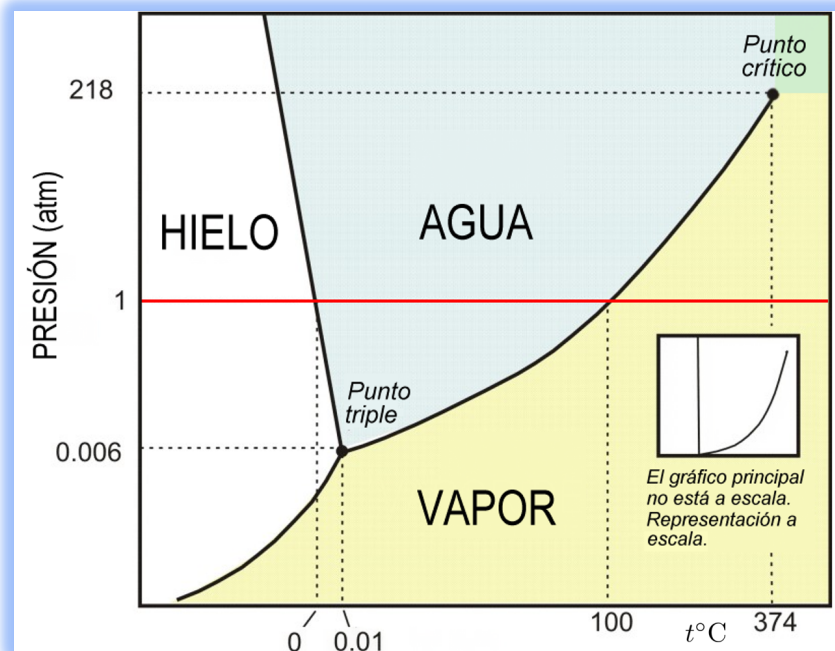


Figura 10.1: Diagrama de fases del agua a temperaturas ordinarias.

en cuenta que a 2,2 K el He sufre transformaciones que modifican sustancialmente sus propiedades. Cuando se alcanzan los mK, los calores específicos de ciertos materiales presentan máximos pronunciados.

Entre 0-5 K pasan más cosas que entre 5-2000 K. Vamos a ver ejemplos de esto. En la figura 10.1 podemos observar el diagrama de fases del agua a temperaturas ordinarias. Podemos ver su punto triple, en donde coexisten las tres fases; de ahí parten las líneas de equilibrio sólido-vapor, sólido-líquido y líquido-vapor, esta última termina en el punto crítico. Es el comportamiento al que estamos acostumbrados en el rango de temperaturas habituales. Si ahora bajamos más la temperatura y jugamos con la presión, obtenemos el diagrama que se representa en la figura 10.2, donde podemos estudiar los tipos de hielo conocidos:

- Hielo Ih (Todo el hielo que se forma en la biosfera terrestre es hielo del tipo Ih, a excepción de una pequeña cantidad de hielo Ic. Los cristales de hielo tienen forma hexagonal).
- Hielo Ic (baja temperatura, cúbica centrada en las caras, densidad aproximadamente 900 kg/m^3).
- Hielo II (baja temperatura, ortorrómbica centrado, densidad aproxima-

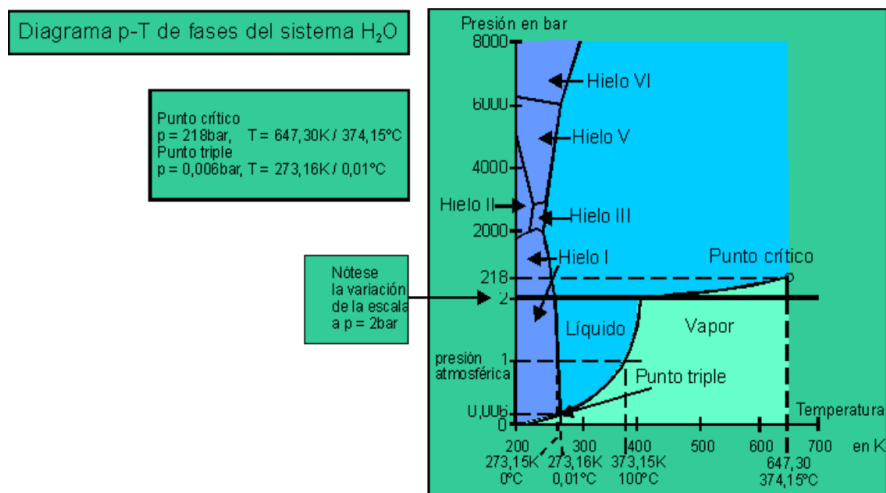


Figura 10.2: El agua a baja temperatura y alta presión.

damente 1200 kg/m^3).

- Hielo III o Iii (baja temperatura, tetragonal, densidad aproximadamente 1100 kg/m^3).
- Hielo V (alta presión, baja temperatura, monoclinica de base centrada, densidad aproximadamente 1200 kg/m^3).
- Hielo VI (alta presión, baja temperatura, tetragonal, densidad aproximadamente 1300 kg/m^3).
- Hielo VII (alta temperatura, alta presión, cúbico sencilla, densidad aproximadamente 1700 kg/m^3).
- Hielo VIII (alta presión, tetragonal centrada, densidad aproximadamente 1600 kg/m^3).
- Hielo IX (alta presión, tetragonal, densidad aproximadamente 1200 kg/m^3).
- Hielo XII (alta presión, baja temperatura, tetragonal, densidad aproximadamente 1300 kg/m^3).

Si bajamos más la temperatura podremos estudiar el diagrama de fases extraño del He, como se muestra en la figura 10.3. El punto crítico se sitúa en $5,20 \text{ K}$ y la temperatura de ebullición en $4,22 \text{ K}$; existe una transición λ a $2,17 \text{ K}$, que es un punto triple donde coexisten He(gas) con He-I (líquido) y He-II (líquido superfluido). En la parte superior de la línea λ , a alta presión, aparece un segundo punto triple, donde coexisten He (sólido, hcp) con He-I

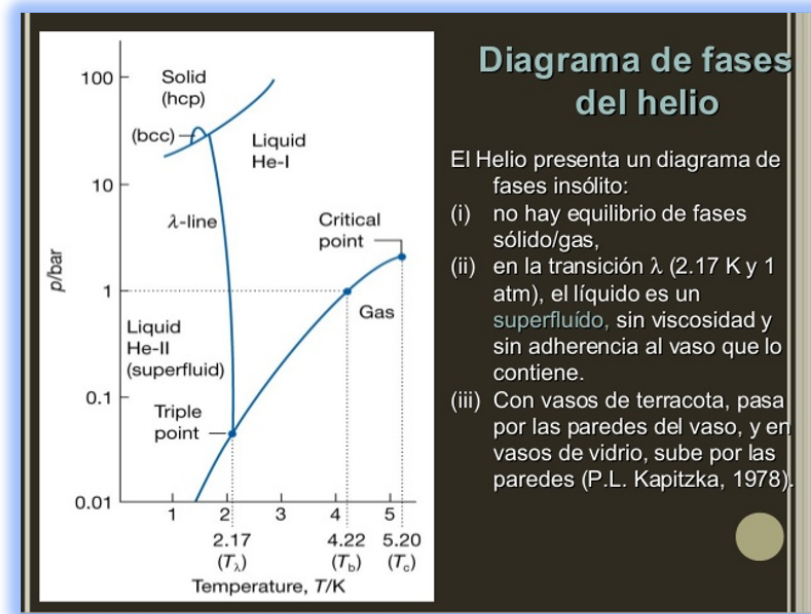


Figura 10.3: Diagrama de fases del He a baja temperatura.

(líquido) y He-II (líquido), muy cerca de una transición de fase a un He sólido bcc.

El problema que nos planteamos es saber si los resultados experimentales que conocemos nos permiten poner de manifiesto ciertos rasgos comunes en el comportamiento de los sistemas cuando la temperatura tiende a 0 K.

Si conseguimos encontrar un comportamiento característico podremos enunciar un principio de validez general: El Tercer Principio de la Termodinámica.

Es muy diferente de los otros principios: no define ninguna magnitud física nueva, sólo impone ciertas condiciones a las magnitudes conocidas.

En particular, fue el trabajo del químico alemán Walther Nernst el que, en la publicación de 1906 titulada “Teorema del calor”, estableció lo que hoy se conoce como el tercer principio de la termodinámica.

Aclaremos un par de cosas: en primer lugar, se acepta hoy en día que el tercer principio no tiene la misma importancia conceptual que los otros dos principios de la termodinámica. También, que existen varias formas de enunciarlo y no son equivalentes entre ellas. Los distintos enunciados son formas más o menos restrictivas que apuntan en una dirección empírica diferente.

Para entender el trabajo de Nernst vamos a pensar brevemente en su fuerte labor experimental en la medida de entalpías y energías de Gibbs y Helmholtz, tanto en reacciones químicas como en transiciones de fase. En

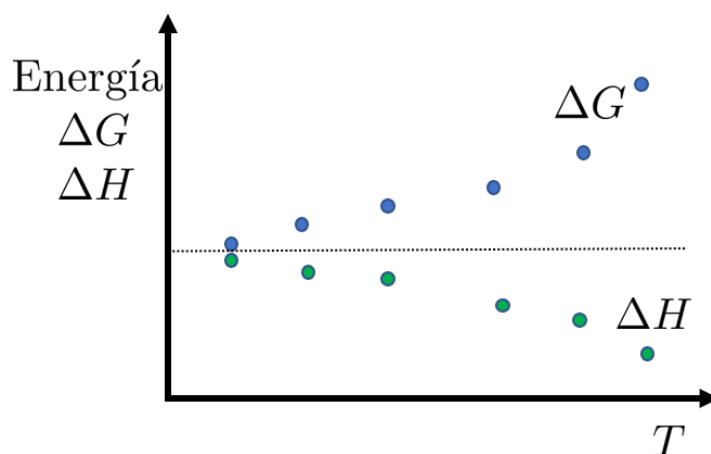


Figura 10.4: Medidas de Nernst de ΔG y ΔH para una reacción química en diferentes condiciones de temperatura.

esencia, medía los valores de estas magnitudes en diferentes fases en equilibrio, tanto en procesos a T y P constante (ΔG) como en procesos a T y V constante (ΔF). El tipo de medidas que realizaba pueden verse en la figura 10.4.

Lo más importante es que las energías libres de Gibbs y Helmholtz son útiles porque, en una transición de fase, entre dos fases de un sistema, la energía libre de Gibbs (a T y P) o la de Helmholtz (a T y V) de las dos fases se iguala.

Esto se debe a lo siguiente: el cambio de energía libre de Gibbs al pasar por una transición de fase a T y P constante es $\Delta G = \Delta H - T\Delta S - S\Delta T$ y como la transición de fase ocurre a temperatura constante, el término $S\Delta T$ se anula. Además, como en una transición a presión constante sabemos que es $\Delta H = Q_P$, luego $\Delta H = T\Delta S$ y entonces $\Delta G = 0$. La conclusión es que la energía libre de Gibbs de un lado y del otro de la transición de fase es la misma.

Análogamente se puede ver que, si la transición es a volumen constante (algo menos usual), es la energía libre de Helmholtz F la que se iguala en ambas fases. Así, se puede predecir teóricamente una transición de fase: calculando por separado la energía libre de dos fases en función de algún parámetro, como puede ser la temperatura o la presión, y calculando para qué valor de este parámetro las energías libres se igualan.

Nernst midió el cambio en la energía libre de Gibbs y el cambio de Entalpía para reacciones químicas que comenzaban y terminaban a la misma temperatura. Hizo esto para varias temperaturas diferentes (figura 10.4).

A medida que bajaba la temperatura, encontró que los cambios en G y los cambios en H se acercaban, como puede verse en la figura 10.4. Nernst concluyó (extrapolación) que a $T = 0$ los cambios en G y H seguramente serán iguales.

Aplicando argumentos termodinámicos elementales le fue posible inferir el comportamiento de la entropía a bajas temperaturas: los cambios en F y G están dados por

$$H = U + PV; \quad dH = dU + PdV + VdP$$

$$G = U - TS + PV = H - TS; \quad dG = dH - TdS - SdT$$

de esta última ecuación se desprende, si la temperatura T es constante, que

$$dG = dH - TdS$$

si las variaciones de G y H se igualan cuando la temperatura tiende a 0, entonces es que

$$\lim_{T \rightarrow 0} TdS = 0$$

De todas formas esto no es nada anormal pues si $T \rightarrow 0$ puede ser lógico que TdS también lo haga. Pero Nernst estudió la velocidad de la tendencia a cero de $\Delta H - \Delta G$ y encontró que tendía a cero más rápido que una curva lineal, esto es, aunque $1/T$ es cada vez más grande al bajar T , el cociente $\frac{\Delta H - \Delta G}{T}$ va a tender a cero, pero este cociente es justamente

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T}$$

Y llegó a la conclusión de que

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0$$

Por lo tanto, la entropía permanece constante en cualquier proceso a la temperatura del cero absoluto. Concluimos que **la entropía de un sistema aislado a temperatura cero es una constante**, independientemente de todos los otros parámetros externos. Esta fue la **conclusión de Nernst**, algunas veces llamada teorema del calor de Nernst, y es una de las formas de lo que hoy conocemos como tercer principio de la termodinámica.

Otro detalle importante en los experimentos de Nernst es que las pendientes de las curvas de G y H para $T \rightarrow 0$ K es una recta horizontal como se ve en la figura 10.4. Esto significa que para G

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_{P,n} = 0 \rightarrow \lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0$$

y, para la H

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_{P,n} = 0 \rightarrow \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial Q_P}{\partial T} \right)_{P,n} = \lim_{T \rightarrow 0} C_P = 0$$

Y aparece una previsión nueva: las capacidades caloríficas se anularán para $T \rightarrow 0$ K.

10.2. Condiciones para la inaccesibilidad del cero absoluto

Sólo existen dos maneras de enfriar un cuerpo:

- Enfriamiento no adiabático: poniéndolo en contacto con un foco térmico a menos temperatura.
- Adiabáticamente.

El primer procedimiento no tiene sentido en este caso: no existe ningún foco a $T=0$ K conocido. Vamos a examinar entonces la segunda posibilidad. Sea un sistema simple aislado, con una variable extensiva x , y su intensiva conjugada X . Vamos a encontrar la expresión de S en función de (T, x) . Como referencia escribamos las ecuaciones de Gibbs para U y S :

$$dU = TdS + Xdx$$

$$dS = \frac{1}{T}dU - \frac{X}{T}dx$$

La $dS(T, x)$ será

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_x dT + \left(\frac{\partial S}{\partial x} \right)_T dx$$

que, como sabemos, se puede expresar de dos formas:

$$dS = \frac{C_x}{T}dT + \left(\frac{\partial S}{\partial x} \right)_T dx = \frac{C_x}{T}dT - \left(\frac{\partial X}{\partial T} \right)_x dx$$

En un proceso adiabático $dS = 0$, vamos a despejar dT para encontrar la relación entre temperatura y variable extensiva:

$$\frac{C_x}{T}dT + \left(\frac{\partial S}{\partial x} \right)_T dx = 0$$

$$dT = -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_T}{\frac{C_x}{T}} dx \quad (10.1)$$

que también puede ponerse

$$dT = \frac{\left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_x}{\frac{C_x}{T}} dx \quad (10.2)$$

que nos da la relación entre lo que variamos x y la variación de T que obtenemos en el proceso adiabático.

Ahora vamos a dar por cierto un hecho experimental que los investigadores, hasta el momento actual, siempre han confirmado que sucede: **Todas las medidas experimentales realizadas hasta la fecha confirman que la capacidad calorífica de cualquier sistema tiende a cero cuando la temperatura tiende a cero (al menos linealmente).**

Esto implica que la magnitud C_x/T tiende a cero cuando la temperatura tiende a cero (en el peor de los casos tendería a una constante). Esto asegura la convergencia de la integral

$$\int \frac{dQ}{T} = \int \frac{C_x dT}{T}$$

pues $\frac{C_x}{T}$ tiende a un valor finito.

Este hecho experimental también indica, según las ecuaciones 10.1 y 10.2, que bajando x ($dx < 0$), vamos a conseguir bajar T ($dT < 0$), siempre y cuando los numeradores de esas ecuaciones no tiendan a cero cuando la temperatura tienda a cero.

La clave está entonces en conocer el valor de la magnitud

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_T = \left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_x \quad (10.3)$$

cuando la temperatura tiende a cero.

Y ahora es el momento de confirmar otro hecho experimental: **todos los métodos empleados para conseguir bajas temperaturas muestran que las propiedades de los sistemas cuando baja la temperatura son tales que impiden que el cero absoluto sea accesible.** esto es,

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left[-\left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_T \right] = \lim_{T \rightarrow 0} \left[\left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_x \right] = 0 \quad (10.4)$$

En particular, siempre hemos encontrado para sistemas magnéticos y flui-

dos que se cumplen las condiciones:

$$\begin{aligned}\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V &= 0 \\ \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T &= 0 \\ \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_M &= 0 \\ \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial M} \right)_T &= 0\end{aligned}$$

Entonces, si tomamos este comportamiento como principio general, podemos escribir

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial x} \right)_T = 0 \quad (10.5)$$

Entonces, a $T = 0 \text{ K}$, la entropía es independiente de las variables extensivas del sistema. Este enunciado es conocido como Tercer Principio de la Termodinámica. **La entropía de un sistema aislado toma el mismo valor finito para todos los estados a $T = 0 \text{ K}$** (es el enunciado de Nernst otra vez), y es un postulado de carácter formal, puesto que implica que $T = 0 \text{ K}$ no puede ser alcanzado.

De otra forma: En un sistema aislado la entropía es una función creciente de las variables extensivas del sistema. En $T = 0 \text{ K}$ la entropía no es función de las variables extensivas del sistema, luego tiene su valor mínimo S_0 . En cualquier estado a T finita la entropía es mayor que a $T = 0 \text{ K}$, y como el cero sólo puede alcanzarse por un proceso adiabático, en el cual la entropía no cambia, el cero absoluto resulta ser inalcanzable. Este es otro enunciado del Tercer Principio completamente equivalente a la anterior: **es imposible reducir la temperatura de cualquier sistema hasta el cero absoluto.**

En algunas versiones de la literatura: **Es imposible reducir la temperatura de cualquier sistema hasta el cero absoluto en un número finito de operaciones.** Esto no es necesario ni veo la forma de hacerlo en número infinito de operaciones.

El Tercer Principio permite establecer una escala absoluta de entropías. Lo que realmente se mide son diferencias de entropía y como no podemos medir la entropía en $T = 0 \text{ K}$, podemos adoptar $S(0K) = 0$ con carácter general. Si se adopta esta filosofía queda restringido el rango de aplicación de la Termodinámica.

10.3. Enunciados de Nernst y Planck del Tercer Principio

El Tercer Principio fue enunciado por Nernst, luego modificado por Planck, Simon, Lewis, Guggenheim y otros. . . .

No todos los enunciados son equivalentes.

La formulación que hemos realizado es equivalente a la siguiente:

Enunciado de Nernst en 1906: “En el cero absoluto, todas las transformaciones realizadas por un cuerpo, químicamente puro y de densidad finita, tienen lugar a entropía constante”.

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0$$

Si $A \rightarrow B$ es un proceso isoterma al que corresponde una variación de entropía ΔS_T entonces

- Cuando A y B son intrínsecamente estables o ambos metaestables

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S_T = 0$$

- Si A es metaestable y B estable

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S_T \neq 0$$

Enunciado de Nernst-Simon: “En cualquier proceso isotérmico que implique sustancias en equilibrio interno, la variación de entropía tiende a cero cuando T tiende a cero”.

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S_T = 0$$

Enunciado de Planck, 1910: “La entropía de todo cuerpo, químicamente puro, perfectamente cristalizado y de densidad finita, en equilibrio termodinámico, es nula en el cero absoluto”.

$$\lim_{T \rightarrow 0} S_T = 0$$

El cuarto postulado de Callen afirma que: La entropía de cualquier sistema se anula en el estado para el cual:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_i} = 0$$

Y, claramente, las dos últimas no son equivalentes a las anteriores. Para los lectores interesados en una exposición moderna de la tercera ley, les remitimos al artículo: “A general derivation and quantification of the third law of thermodynamics”, Lluís Masanes & Jonathan Oppenheim, *Nature Communications*, volume 8, Article number: 14538 (2017).

10.4. Consecuencias del Tercer Principio

Las capacidades caloríficas se anulan cuando $T \rightarrow 0$

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_x = \lim_{T \rightarrow 0} T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_x = 0$$

El coeficiente piezotérmico se anula

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial x} \right)_T = 0 = \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial X}{\partial T} \right)_x = \lim_{T \rightarrow 0} \gamma_x X$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} \gamma_x = 0$$

El coeficiente de dilatación lo mismo

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial X} \right)_T = 0 = \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial x}{\partial T} \right)_X = \lim_{T \rightarrow 0} \alpha_X x$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} \alpha_X = 0$$

Consecuencias puramente formales, ya que $T = 0$ K no se puede alcanzar.

Tema 11

Formulación de Caratheodory

11.1. Introducción

El desarrollo de la termodinámica por el método clásico que hemos realizado en los capítulos anteriores es completamente riguroso y general. Por otra parte, es muy útil en lo que concierne a las aplicaciones técnicas, pero la desventaja de este procedimiento radica en el planteamiento inicial en base a máquinas, ciclos y fluidos. Con todo, resulta muy beneficioso por facilitar la adquisición y comprensión de nuevos conceptos.

Existe otra alternativa debida a Caratheodory. En este caso se introduce un postulado mucho más simple, económico y general; no se introducen máquinas, ni focos, ni ciclos. Por añadidura, propone la imposibilidad de un proceso conceptualmente más simple y elemental que los requeridos en los postulados de la formulación clásica. Este punto de vista más reciente tiene la gran ventaja desde el punto de vista axiomático de ser válido para sistemas con cualquier número de variables.

En 1909, Constantin Carathéodory, un hábil matemático de origen griego, publicó un trascendental trabajo en el que daba un enfoque axiomático de la Termodinámica y que prácticamente sustentaba dicho campo sobre una nueva base. Su método permitió una rigurosa formulación matemática de las consecuencias de la segunda ley de la termodinámica. Para Carathéodory, la termodinámica se construye como una especie de extensión de las matemáticas. De hecho, los argumentos en la axiomatización de Carathéodory derivan del comportamiento geométrico de una cierta ecuación diferencial, conocida como Pfaffiana, y sus soluciones. Estas ecuaciones fueron estudiadas por primera vez por el matemático alemán J.F. Pfaff (1765-1825) quien expuso el primer método general para integrar ecuaciones en derivadas parciales de primer orden entre los años 1814 y 1815.

Ahora vamos a efectuar una introducción matemática sobre las diferenciales de Pfaff de la forma $\sum_i X_i dx_i$ con el fin de llegar a la siguiente conclusión: **las tres afirmaciones siguientes son equivalentes:**

- La diferencial de Pfaff $dY(x_1, \dots, x_n) = \sum_i X_i(x_1, \dots, x_n) dx_i$ tiene un factor integrante.
- La Ecuación de Pfaff $dY(x_1, \dots, x_n) = 0$ tiene soluciones de la forma $Y(x_1, \dots, x_n) = \sigma$.
- En el entorno de todo punto del espacio de fases (x_1, \dots, x_n) hay puntos no accesibles vía un camino en el cual $dY = 0$.

11.2. Formas diferenciales de Pfaff

El ejemplo no trivial más sencillo de una forma diferencial lo constituyen las 1-formas, también llamadas formas pfaffianas o formas diferenciales de Pfaff. Estas formas son la manera rigurosa de tratar los diferenciales de las funciones reales sobre una variedad (para funciones ordinarias la variedad es simplemente el espacio euclídeo R^n). Las 1-formas también aparecen en física, así por ejemplo las “diferenciales” de las variables de estado usadas en termodinámica son de hecho 1-formas. En geometría diferencial, las 1-formas actúan como funciones lineales reales definidas sobre el espacio vectorial tangente a la variedad diferenciable que se esté considerando. Así pues el conjunto de todas las 1-formas definidas en un punto de la variedad es isomorfo al espacio dual del espacio vectorial tangente en dicho punto.

En esta sección vamos a resumir algunos resultados matemáticos que serán de mucha ayuda en la teoría de Caratheodory. Como ya se ha visto en el estudio de la primera ley, ésta da lugar a las expresiones diferenciales de la forma:

$$dY = \sum_{i=1}^n X_i dx_i$$

donde las magnitudes $X_i(x_1, \dots, x_n)$ son funciones de alguna o todas las variables independientes x_i . Expresiones de esta forma se llaman diferenciales de Pfaff (o 1-formas) esto es, una diferencial dY es diferencial de Pfaff si puede expresarse como una suma del tipo $\sum_{i=1}^n X_i dx_i$ donde las x_i son las variables independientes de $Y \equiv Y(x_1, \dots, x_n)$, y las X_i son funciones de estas variables independientes.

la diferencial dY puede ser integrada en el espacio n-dimensional definido por (x_1, \dots, x_n) entre cualesquiera puntos $A(x_1^A, \dots, x_n^A)$ y $B(x_1^B, \dots, x_n^B)$ pero el resultado de esta integración depende del camino por el cual se realice, por

tanto la integral de una diferencial de Pfaff no puede expresarse, en general, como $Y_B - Y_A$. Entonces la dY se denomina diferencial inexacta o incompleta y vamos a plantearnos dos cuestiones:

- ¿Bajo qué condiciones dY será una diferencial exacta?
- ¿Bajo qué condiciones existirá un factor integrante $\frac{1}{\tau}$ tal que $\frac{dY}{\tau}$ es una diferencial exacta?

vamos a ir despacio, contestando a cada una de estas cuestiones.

11.3. Condiciones para que dY sea una diferencial exacta

Si $Y(x_1, \dots, x_n)$ es una diferencial exacta de la forma

$$dY = \sum_{i=1}^n X_i dx_i = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial Y}{\partial x_i} \right)_{x_{k \neq i}} dx_i \quad (11.1)$$

entonces se cumple

$$\int_A^B dY = Y(x_1^B, \dots, x_n^B) - Y(x_1^A, \dots, x_n^A) = Y_B - Y_A \quad (11.2)$$

Como Y siempre va a ser una función continua con derivadas continuas y, en este caso, no depende del camino pues es exacta, podemos poner (recuerden las relaciones de maxwell para funciones exactas):

$$\left(\frac{\partial^2 Y}{\partial x_i \partial x_j} \right) = \left(\frac{\partial^2 Y}{\partial x_j \partial x_i} \right) \quad (11.3)$$

$$\left(\frac{\partial X_i}{\partial x_j} \right)_{x_{k \neq j}} = \left(\frac{\partial X_j}{\partial x_i} \right)_{x_{k \neq i}} \quad (11.4)$$

que es la condición necesaria y suficiente para que Y sea una diferencia exacta.

Además, en este caso en que la integral de dY es Y , la solución de la llamada ecuación diferencial de Pfaff: $dY = \sum_{i=1}^n X_i dx_i = 0$, es obviamente

$$Y(x_1, \dots, x_n) = \sigma = cte \quad (11.5)$$

que da lugar a toda una serie de hipersuperficies en el espacio de fases, cada una correspondiendo a una constante σ .

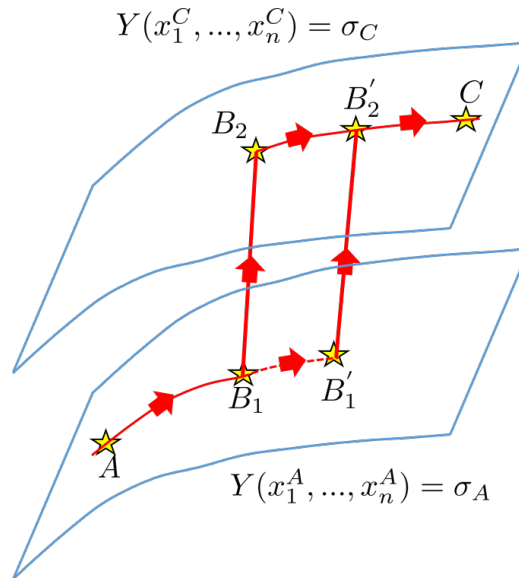


Figura 11.1

11.4. Condiciones para la existencia de un factor integrante

Vamos a suponer ahora que la diferencial de Pfaff dY no es exacta. Nos planteamos la pregunta: ¿qué condición determina si existe o no un factor integrante $\frac{1}{\tau}$ tal que la diferencial de Pfaff $\frac{dY}{\tau}$ sea una diferencial exacta.

Teorema I: Existe factor integrante para una diferencial de Pfaff no exacta si y sólo si la ecuación diferencial de Pfaff tiene un solución de la forma $Y(x_1, \dots, x_n) = \sigma$

La manera más simple de demostrar el teorema es puramente geométrica. Si las soluciones de $dY = 0$ son de la forma $y(x_1, \dots, x_n) = \sigma = cte$, entonces esto define una serie de hipersuperficies (ver figura 11.1) en el espacio de fases, cada una solución diferente de la ecuación diferencial de Pfaff. Sean dos soluciones separadas como se indica en la figura 11.1, podemos pensar que pueden estar infinitamente próximas ($\sigma_C = \sigma_A + d\sigma$). Vamos a movernos desde el punto A hasta el punto C, $A \rightarrow C$, por dos caminos diferentes: AB_1B_2C , o el otro $AB'_1B'_2C$. Por definición, en el recorrido por las superficies, $dY = 0$, pero como dY depende del camino al no ser exacta, está claro que la dependencia está en el tramo entre superficies: B_1B_2 , o el otro $B'_1B'_2$. La variación en Y es una función del punto de cruce entre superficies:

$$dY = \tau(x_1^B, \dots, x_n^B) d\sigma$$

pero σ es una diferencial exacta por construcción, luego

$$d\sigma = \frac{dY}{\tau}$$

implica que hemos encontrado el factor integrante $\frac{1}{\tau}$ que hace que $\frac{dY}{\tau}$ sea una diferencial exacta.

Teorema II: Si existe un factor integrante para dY , entonces existen infinitos.

En efecto, sea $S(\sigma)$ cualquier función univaluada de $\sigma(x_1, \dots, x_n)$, entonces las soluciones de la ecuación diferencial de Pfaff se transforman en

$$Y(x_1, \dots, x_n) = \sigma = cte$$

$$S(\sigma) = S = cte$$

y

$$dS = \frac{dS}{d\sigma} d\sigma = \frac{dS}{d\sigma} \frac{dY}{\tau}$$

Definamos el factor

$$T = \tau \frac{d\sigma}{dS}$$

Y ahora queda

$$dS(x_1, \dots, x_n) = \frac{dY(x_1, \dots, x_n)}{T(x_1, \dots, x_n)}$$

Y, por construcción, dS es exacta y, por tanto, $\frac{1}{T}$ es el nuevo factor integrante de la diferencial de Pfaff dY .

Teorema III: Si una diferencial de Pfaff tiene un factor integrante, entonces hay puntos $P_1(x_1^1, \dots, x_n^1)$ en la vecindad de todo punto $P_0(x_1^0, \dots, x_n^0)$ y tan cerca de él como se quiera, que no son accesibles por un camino que comience en P_0 y atraviese sólo recorridos con $dY = 0$.

Este teorema es prácticamente evidente. Si existe factor integrante, y de acuerdo con el teorema I, entonces las soluciones de $dY = 0$ son las familias de hipersuperficies $Y(x_1, \dots, x_n) = \sigma$, representadas en la figura 11.1. Si nos movemos por una de estas superficies, nos movemos por trayectorias $dY = 0$, y todos los puntos de estas superficies son accesibles vía un camino $dY = 0$, pero todos los puntos de fuera de esta superficie no lo serán.

Si no existe factor integrante entonces, en principio, no existen estas hipersuperficies y todo punto podría ser accesible vía la trayectoria $dY = 0$.

Teorema IV: Si una diferencial de Pfaff tiene la propiedad de que en la vecindad de todo punto $P_0(x_1^0, \dots, x_n^0)$ hay otros puntos

$P_1(x_1^1, \dots, x_n^1)$ y tan cerca de él como se quiera, que no son accesibles por un camino con $dY = 0$, entonces existe un factor integrante para dY .

Como vemos, se trata de la implicación en dirección contraria del teorema anterior. Ahora la demostración es más complicada y no la vamos a incluir aquí por el momento. Ambos teoremas llevan a la equivalencia entre la existencia del factor integrante y la inaccesibilidad entre puntos por caminos con $dY = 0$.

Teorema V: Existe una solución del tipo $Y(x_1, \dots, x_n) = \sigma$ para la ecuación diferencial de Pfaff $dY = 0$ si y sólo si la ecuación:

$$\begin{aligned} X_k \left[\left(\frac{\partial X_j}{\partial x_i} \right) - \left(\frac{\partial X_i}{\partial x_j} \right) \right] + \\ + X_j \left[\left(\frac{\partial X_i}{\partial x_k} \right) - \left(\frac{\partial X_k}{\partial x_i} \right) \right] + \\ + X_i \left[\left(\frac{\partial X_k}{\partial x_j} \right) - \left(\frac{\partial X_j}{\partial x_k} \right) \right] = 0 \quad (11.6) \end{aligned}$$

se cumple para todos los tripletes i,j,k.

Vamos a demostrar únicamente que la condición es necesaria (el resto es complicado y no se incluye por el momento).

Supongamos que existe una solución para la ecuación diferencial de Pfaff $dY = 0$ que es de la forma $Y(x_1, \dots, x_n) = \sigma = cte$, lo cual quiere decir, además, que existe un factor integrante $\frac{1}{\tau} \equiv u$, entonces podemos razonar

$$d\sigma = \frac{dY}{\tau} = \frac{1}{\tau} \sum_{i=1}^n X_i dx_i = \sum_{i=1}^n u X_i dx_i$$

luego

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial x_i} \right) = u X_i; \quad \left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial x_j \partial x_i} \right) = \left(\frac{\partial u X_i}{\partial x_j} \right)$$

y lo mismo para x_j

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial x_j} \right) = u X_j; \quad \left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial x_i \partial x_j} \right) = \left(\frac{\partial u X_j}{\partial x_i} \right)$$

y como σ es diferencial exacta ha de cumplirse

$$\left(\frac{\partial u X_i}{\partial x_j} \right) = \left(\frac{\partial u X_j}{\partial x_i} \right)$$

sigamos razonando

$$X_i \left(\frac{\partial u}{\partial x_j} \right) + u \left(\frac{\partial X_i}{\partial x_j} \right) = X_j \left(\frac{\partial u}{\partial x_i} \right) + u \left(\frac{\partial X_j}{\partial x_i} \right)$$

finalmente

$$u \left[\left(\frac{\partial X_j}{\partial x_i} \right) - \left(\frac{\partial X_i}{\partial x_j} \right) \right] = X_i \left(\frac{\partial u}{\partial x_j} \right) - X_j \left(\frac{\partial u}{\partial x_i} \right) \quad (11.7)$$

lo mismo vamos a obtener para las otras dos posibilidades de rotación de índices:

$$u \left[\left(\frac{\partial X_i}{\partial x_k} \right) - \left(\frac{\partial X_k}{\partial x_i} \right) \right] = X_k \left(\frac{\partial u}{\partial x_i} \right) - X_i \left(\frac{\partial u}{\partial x_k} \right) \quad (11.8)$$

$$u \left[\left(\frac{\partial X_k}{\partial x_j} \right) - \left(\frac{\partial X_j}{\partial x_k} \right) \right] = X_j \left(\frac{\partial u}{\partial x_k} \right) - X_k \left(\frac{\partial u}{\partial x_j} \right) \quad (11.9)$$

Si ahora multiplicamos la ecuación 11.7 por X_k , la ecuación 11.8 por X_j y la ecuación 11.9 por X_i , sumando los tres resultados obtenemos la ecuación 11.6 que propone el teorema.

Vamos a ver ahora lo que sucede con los casos particulares de 2 y 3 dimensiones del espacio de fases. Recuerde que estas dimensiones se corresponden con el número de variables independientes de nuestro sistema físico.

- Dos variables independientes. **Teorema VI: toda forma diferencial de Pfaff en dos dimensiones admite un factor integrante.**

Si en la expresión general 11.6 ponemos $k=j$ resulta

$$\begin{aligned} X_j \left[\left(\frac{\partial X_j}{\partial x_i} \right) - \left(\frac{\partial X_i}{\partial x_j} \right) \right] + \\ + X_j \left[\left(\frac{\partial X_i}{\partial x_j} \right) - \left(\frac{\partial X_j}{\partial x_i} \right) \right] + \\ + X_i \left[\left(\frac{\partial X_j}{\partial x_j} \right) - \left(\frac{\partial X_j}{\partial x_j} \right) \right] = 0 \quad (11.10) \end{aligned}$$

que queda

$$X_j \left[\left(\frac{\partial X_j}{\partial x_i} \right) - \left(\frac{\partial X_i}{\partial x_j} \right) + \left(\frac{\partial X_i}{\partial x_j} \right) - \left(\frac{\partial X_j}{\partial x_i} \right) \right] + X_i [1 - 1] = 0 \quad (11.11)$$

$$X_j [0 + 0] + X_i [0] = 0 \quad (11.12)$$

y vemos que se cumple siempre. Luego en dos dimensiones siempre hay soluciones de $dY = 0$ de la forma $Y(x_1, \dots, x_n) = \sigma$, siempre existe un factor integrante y siempre hay puntos no accesibles por un camino $dY = 0$.

- Tres variables independientes. Sea la diferencial de Pfaff $d\Omega = Xdx + Ydy + Zdz$. Ahora, en general, la ecuación de Pfaff $d\Omega = 0$ no tiene una solución $\Omega(x, y, z) = \sigma$ y, por tanto, no tiene que tener un factor integrante.

Vamos a suponer por el momento que existe una solución de la forma $\Omega(x, y, z) = \sigma$; en las superficies así definidas se cumple

$$d\sigma = \left(\frac{\partial\sigma}{\partial x}\right)_{yz} dx + \left(\frac{\partial\sigma}{\partial y}\right)_{xz} dy + \left(\frac{\partial\sigma}{\partial z}\right)_{xy} dz = 0$$

luego

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z &= -\left(\frac{\partial\sigma}{\partial x}\right)_{yz} \left(\frac{\partial y}{\partial\sigma}\right)_{xz} \\ \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y &= -\left(\frac{\partial\sigma}{\partial x}\right)_{yz} \left(\frac{\partial z}{\partial\sigma}\right)_{xy} \\ \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x &= -\left(\frac{\partial\sigma}{\partial y}\right)_{xz} \left(\frac{\partial z}{\partial\sigma}\right)_{xy} \end{aligned}$$

Pero en esa superficie lo anterior es equivalente a

$$d\Omega = 0 = Xdx + Ydy + Zdz$$

es decir

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z &= -\left(\frac{\partial\sigma}{\partial x}\right)_{yz} \left(\frac{\partial y}{\partial\sigma}\right)_{xz} = -\frac{X}{Y} \\ \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y &= -\left(\frac{\partial\sigma}{\partial x}\right)_{yz} \left(\frac{\partial z}{\partial\sigma}\right)_{xy} = -\frac{X}{Z} \\ \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x &= -\left(\frac{\partial\sigma}{\partial y}\right)_{xz} \left(\frac{\partial z}{\partial\sigma}\right)_{xy} = -\frac{Y}{Z} \end{aligned}$$

de otra forma

$$\frac{X}{\left(\frac{\partial\sigma}{\partial x}\right)_{yz}} = \frac{Y}{\left(\frac{\partial\sigma}{\partial y}\right)_{xz}} = \frac{Z}{\left(\frac{\partial\sigma}{\partial z}\right)_{xy}} \triangleq \tau(x, y, z)$$

Vemos que podemos poner la diferencial

$$d\sigma = \left(\frac{\partial\sigma}{\partial x}\right)_{yz} dx + \left(\frac{\partial\sigma}{\partial y}\right)_{xz} dy + \left(\frac{\partial\sigma}{\partial z}\right)_{xy} dz$$

como

$$d\sigma = \frac{X}{\tau} dx + \frac{Y}{\tau} dy + \frac{Z}{\tau} dz = \frac{1}{\tau} d\Omega$$

luego hemos demostrado la existencia del factor integrante para $d\Omega$ si la solución de $d\Omega = 0$ es de la forma $\Omega(x_1, \dots, x_n) = \sigma$. Esta demostración puede generalizarse a más de tres dimensiones con facilidad: Sea

$$dY = \sum_i X_i dx_i$$

Si $d\sigma = 0$ obtendremos, para todo par i, j

$$\left(\frac{\partial x_i}{\partial x_j}\right)_{x_k \neq i \neq j} = - \left(\frac{\partial \sigma}{\partial x_i}\right)_{x_k \neq i} \left(\frac{\partial x_j}{\partial \sigma}\right)_{x_k \neq j}$$

Para $dY = 0$ obtenemos, para todo par i, j

$$\left(\frac{\partial x_i}{\partial x_j}\right)_{x_k \neq i \neq j} = - \frac{X_j}{X_i}$$

Entonces, para todo par i, j

$$\frac{X_i}{\left(\frac{\partial \sigma}{\partial x_i}\right)_{x_k \neq i}} = \frac{X_j}{\left(\frac{\partial \sigma}{\partial x_j}\right)_{x_k \neq j}} = \tau(x_1, \dots, x_n)$$

11.5. El postulado de Caratheodory

Antes de enunciarlo vamos a discutir brevemente su razón de ser. Ya hemos visto al tratar el segundo principio de la termodinámica que permite llegar a demostrar la existencia de una función de estado, la entropía S , definida para procesos reversibles como $dS = \frac{dQ}{T}$; destaquemos un par de cosas

- dQ es una diferencial inexacta, pero el cociente $\frac{dQ}{T}$ no depende del camino, dS es una diferencial exacta.

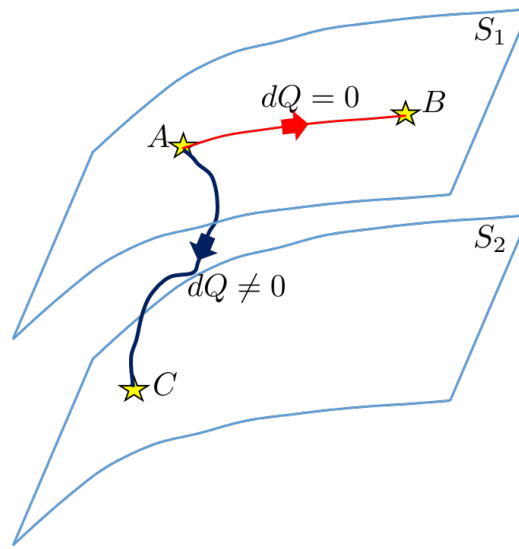


Figura 11.2: Proceso adiabático AB y no adiabático AC.

- $dQ = 0 \rightarrow dS = 0 \rightarrow S(x_1, \dots, x_n) = \text{cte}$, luego todo proceso cuasiestático adiabático es isentrópico, esto es, está caracterizado por un valor constante de la entropía. Esto define hipersuperficies en el espacio de fases $S = \text{cte}$ ($n-1$ dimensiones) como solución de la ecuación diferencial del Pfaff $dQ = 0$, como puede verse en la figura 11.2. Por lo tanto, mediante procesos adiabáticos sólo es posible alcanzar estados de la misma superficie adiabática.

Vemos claro que los enunciados clásicos de segundo principio, de Clausius y de Plank-Kelvin, implican la existencia de un factor integrante ($\frac{1}{T}$) para la forma diferencial del calor dQ ; esto quiere decir que existen estados no accesibles desde uno dado vía procesos adiabáticos cuasiestáticos.

El postulado de Carathéodory es precisamente éste: **En la proximidad de todo estado de equilibrio de un sistema termodinámico existen estados inaccesibles mediante procesos adiabáticos cuasiestáticos.**

Ya hemos dicho que los enunciados clásicos implican este nuevo principio. El reto que ahora se nos plantea es saber si, partiendo de este postulado, podemos llegar a las mismas conclusiones que los enunciados clásicos, demostrando entonces la equivalencia entre el postulado de Carathéodory y los postulados clásicos. Ya podemos adelantar que esto no ha sido conseguido todavía en los más de 100 años que han pasado desde la formulación de este principio. No se ha podido demostrar la equivalencia entre ambas formulaciones de la termodinámica.

11.6. La forma diferencial de calor

En el contexto del primer principio ya se ha visto como, a partir del concepto mecánico de trabajo adiabático, se puede definir energía interna y, a continuación, el calor en un proceso dado. La diferencial del calor $dQ = dW^{\text{a}} - dW$ resulta ser una diferencial inexacta pues, en su definición, aparece el trabajo mecánico no adiabático, que es una diferencial no exacta.

De acuerdo con el postulado de Caratheodory existen puntos no accesibles adiabáticamente, procesos con $dQ = 0$, en el entorno de cualquier estado de equilibrio de cualquier sistema.

Pero entonces, de acuerdo con lo que hemos visto en el capítulo sobre diferenciales de Pfaff, el postulado de Caratheodory implica la existencia de un factor integrante para la forma diferencial del calor, esto es,

$$d\sigma(x_1, \dots, x_n) = \frac{dQ}{\tau(x_1, \dots, x_n)} \quad (11.13)$$

dicho de otro modo: va a existir una función τ que, junto con Q , define una función de estado σ .

Lo que acabamos de exponer es el contenido fundamental del principio de Caratheodory. Recordemos que, para un sistema de dos variables todo esto no es necesario (siempre hay factor integrante); desde este punto de vista los sistemas con tres variables son los primeros de interés. Obviamente las conclusiones obtenidas serán válidas para cualquier sistema y para cualquier número de variables.

11.7. El factor integrante y la temperatura

Ya hemos visto al hablar de las diferenciales de Pfaff que, si existe un factor integrante $\frac{1}{\tau(x_1, \dots, x_n)}$, entonces existen infinitos. Recordemos que si

$$d\sigma = \frac{dQ}{\tau}$$

y ϕ es cualquier función univaluada de σ , entonces

$$\tau' = \tau \frac{d\sigma}{d\phi}$$

y $\frac{1}{\tau'}$ es también un factor integrante de dQ .

$$d\sigma' = \frac{dQ}{\tau'}$$

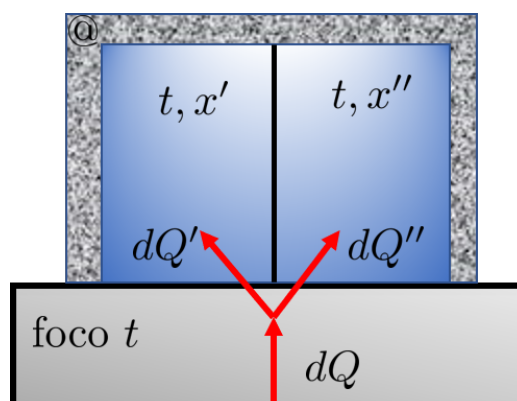


Figura 11.3

Vamos ahora a seleccionar, entre todos los posibles, un factor integrante de interés especial para nosotros. Lo haremos con el ejemplo de sistema con tres variables (t, x', x'') que se muestra en la figura 11.3.

El sistema consta de dos subsistemas, separados por una pared diatérmica, en contacto con un foco térmico a temperatura t . Los dos subsistemas están, por tanto, a temperatura t ; pero uno tiene una coordenada x' y el otro otra variable de estado x'' . En conjunto es un sistema compuesto con tres variables de estado (t, x', x'') .

La pared diatérmica que separa los dos subsistemas es fija. Por lo tanto, si el foco transmite calor a los sistemas, el balance ha de ser

$$dQ' = \tau'(t, x')d\sigma'(t, x')$$

$$dQ'' = \tau''(t, x'')d\sigma''(t, x'')$$

y, globalmente,

$$dQ = dQ' + dQ'' = \tau(t, x', x'')d\sigma(t, x', x'')$$

$$\tau d\sigma = \tau' d\sigma' + \tau'' d\sigma''$$

$$d\sigma = \frac{\tau'}{\tau} d\sigma' + \frac{\tau''}{\tau} d\sigma'' \quad (11.14)$$

Evidentemente, tanto σ' , como σ'' y t son diferenciales exactas y pueden

ser tomadas como nuevas variables independientes, pudiendo escribir

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial\sigma}{\partial\sigma'}\right)_{\sigma''} &= \frac{\tau'}{\tau} \\ \left(\frac{\partial\sigma}{\partial\sigma''}\right)_{\sigma'} &= \frac{\tau''}{\tau} \\ \left(\frac{\partial\sigma}{\partial t}\right)_{\sigma'\sigma''} &= 0\end{aligned}$$

como $\sigma \equiv \sigma(\sigma', \sigma'')$, no depende explícitamente de t . También σ' y σ'' tienen el mismo significado luego no tienen por qué depender explícitamente de t . ¿Cómo han de ser τ , τ' y τ'' para que los cocientes $\frac{\tau'}{\tau}$ y $\frac{\tau''}{\tau}$ no dependan de la temperatura. Pues, por ejemplo,

$$\left(\frac{\partial\sigma}{\partial\sigma'}\right)_{\sigma''} = \frac{\tau'}{\tau} \rightarrow \left(\frac{\partial^2\sigma}{\partial\sigma'\partial t}\right) = \left(\frac{\partial\left(\frac{\tau'}{\tau}\right)}{\partial t}\right) = 0$$

y lo mismo para la otra, quedando

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial\left(\frac{\tau'}{\tau}\right)}{\partial t}\right) &= 0 \\ \left(\frac{\partial\left(\frac{\tau''}{\tau}\right)}{\partial t}\right) &= 0\end{aligned}$$

que pueden ponerse

$$\begin{aligned}\frac{1}{\tau}d\tau' - \frac{\tau'}{\tau^2}d\tau &= 0 \\ \frac{1}{\tau}d\tau'' - \frac{\tau''}{\tau^2}d\tau &= 0\end{aligned}$$

operando

$$\frac{d\tau}{\tau} = \frac{d\tau'}{\tau'} = \frac{d\tau''}{\tau''}$$

Recordemos cómo son las dependencias en variables en esta expresión:

$$\frac{d\tau(t, x', x'')}{\tau(t, x', x'')} = \frac{d\tau'(t, x')}{\tau'(t, x')} = \frac{d\tau''(t, x'')}{\tau''(t, x'')}$$

la única manera de que esto sea posible es que los cocientes sean únicamente funciones de t y no de x' ni de x'' .

$$\frac{d\tau}{\tau}(t) = \frac{d\tau'}{\tau'}(t) = \frac{d\tau''}{\tau''}(t)$$

o, de otra forma,

$$\frac{\partial}{\partial t}(\ln \tau) = \frac{\partial}{\partial t}(\ln \tau') = \frac{\partial}{\partial t}(\ln \tau'') = g(t)$$

las tres son iguales a una función de la temperatura t , que vale lo mismo para los dos subsistemas en equilibrio térmico. Integrando estas expresiones obtenemos

$$\ln \tau = \int g(t) dt + \ln \varphi(\sigma', \sigma'')$$

$$\ln \tau' = \int g(t) dt + \ln \varphi'(\sigma')$$

$$\ln \tau'' = \int g(t) dt + \ln \varphi''(\sigma'')$$

$$\tau = \varphi(\sigma', \sigma'') e^{\int g(t) dt} = \Psi(t) \varphi(\sigma', \sigma'')$$

$$\tau' = \varphi'(\sigma') e^{\int g(t) dt} = \Psi(t) \varphi'(\sigma')$$

$$\tau'' = \varphi''(\sigma'') e^{\int g(t) dt} = \Psi(t) \varphi''(\sigma'')$$

Donde hemos llamado

$$\Psi(t) = e^{\int g(t) dt}$$

Vemos que el factor integrante tiene dos partes bien diferenciadas: una que es función únicamente de la temperatura y es la misma para todos los sistemas, y otra parte que depende de las variables de cada sistema en concreto. Recordemos que para todos estos factores integrantes se cumple lo mismo: $d\sigma = \frac{dQ}{\tau}$. Podemos escribir

$$dQ = \tau d\sigma = \Psi(t) \varphi d\sigma = \Psi(t) d\Sigma$$

donde hemos denominado $d\Sigma = \varphi d\sigma$ a una nueva función de estado, la correspondiente al nuevo factor integrante de dQ , que es ahora $\frac{1}{\Psi(t)}$, pues

$$d\Sigma = \frac{dQ}{\Psi(t)} \quad (11.15)$$

la conclusión que sacamos es que siempre es posible encontrar un factor integrante que es función únicamente de la temperatura.

11.8. Temperatura termodinámica y entropía

Dado que en la pregunta anterior hemos visto que siempre podemos encontrar un factor integrante que dependa sólo de la temperatura, en la forma

$$\Psi(t) = e^{\int g(t)dt}$$

podemos usar esta expresión para definir la temperatura termodinámica en la formulación de Caratheodory, pues también hemos demostrado que esta función es la misma para todos los sistemas y tiene el mismo valor para todos en el equilibrio térmico. Usaremos una escala lineal, definiendo la temperatura termodinámica como

$$T = C \Psi(t) = C e^{\int g(t)dt} \quad (11.16)$$

Serán todas las temperaturas definidas positivas si $C > 0$. Recordemos que C es una magnitud arbitraria que define en concreto la escala lineal empleada. Se puede calcular C de varias maneras, por ejemplo dando un valor determinado a la diferencia de temperaturas entre dos puntos fijos dados, y ya no hay más parámetros. El origen de la escala, $T=0$, ya se encuentra definido con una base física. Podemos definirla también dando un valor a un punto fijo, por ejemplo el punto triple de agua ($T_3 = 273,16$); con este valor coincide con nuestra Kelvin.

En general, usando un punto fijo T_0 en un termómetro conocido, esto es, conocemos $g(t)$, la temperatura termodinámica queda definida mediante

$$T = T_0 e^{\int_{t_0}^t g(t)dt} \quad (11.17)$$

Si usamos el punto triple del agua con valor asignado de 273,15, definimos la escala Kelvin

$$T = 273,15 e^{\int_{t_3}^t g(t)dt} \quad (11.18)$$

Otra opción es definir el intervalo entre dos puntos fijos, digamos $\Delta T = T_2 - T_1$, con este sistema obtenemos

$$T_2 = T_1 e^{\int_{t_1}^{t_2} g(t)dt} \rightarrow \Delta T = T_1 \left[e^{\int_{t_1}^{t_2} g(t)dt} - 1 \right] \quad (11.19)$$

y ahora cualquier T viene dada por

$$T = \Delta T \frac{e^{\int_{t_1}^t g(t)dt}}{\left[e^{\int_{t_1}^{t_2} g(t)dt} - 1 \right]} \quad (11.20)$$

Ahora podríamos tomar $T_v - T_h = \Delta T = 100$ para el intervalo entre los puntos fijos de vapor y congelación del agua y obtendríamos de nuevo la conocida escala Kelvin.

Volvamos ahora a la forma diferencial del calor. En el caso que hemos planteado en la pregunta anterior, podíamos escribir para el sistema global

$$dQ = \tau d\sigma = \Psi(t)\varphi(\sigma', \sigma'')d\sigma = T \frac{\varphi(\sigma', \sigma'')}{C} d\sigma$$

y, para cada subsistema,

$$dQ' = \tau' d\sigma' = T \frac{\varphi'(\sigma')}{C} d\sigma'$$

$$dQ'' = \tau'' d\sigma'' = T \frac{\varphi''(\sigma'')}{C} d\sigma''$$

Vamos a definir ahora la entropía de cada fase, en la forma

$$dS' = \frac{\varphi'(\sigma')}{C} d\sigma'$$

$$dS'' = \frac{\varphi''(\sigma'')}{C} d\sigma''$$

Por definición es una diferencia exacta, bien definida salvo por una constante aditiva; recordemos que sólo podemos calcular variaciones de entropía:

$$\Delta S'_{12} = \frac{1}{C} \int_1^2 \varphi'(\sigma') d\sigma'$$

Ahora podemos escribir para cada fase

$$dQ' = T dS' \rightarrow dS' = \frac{dQ'}{T}$$

$$dQ'' = T dS'' \rightarrow dS'' = \frac{dQ''}{T}$$

Por ahora estamos reproduciendo los resultados de la formulación clásica. Vamos a ver qué pasa con el sistema completo, recordemos la ecuación 11.14

$$d\sigma = \frac{\tau'}{\tau} d\sigma' + \frac{\tau''}{\tau} d\sigma''$$

vamos a cambiar ahora las τ por sus valores $\tau = \frac{T\varphi}{C}$,

$$d\sigma = \frac{\frac{T\varphi'}{C}}{\frac{T\varphi}{C}} d\sigma' + \frac{\frac{T\varphi''}{C}}{\frac{T\varphi}{C}} d\sigma''$$

y obtenemos

$$\varphi d\sigma = \varphi' d\sigma' + \varphi'' d\sigma''$$

de aquí se desprenden dos conclusiones

$$\begin{aligned}\varphi \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \sigma'} \right)_{\sigma''} &= \varphi' \\ \varphi \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \sigma''} \right)_{\sigma'} &= \varphi''\end{aligned}$$

ahora derivemos la primera ecuación respecto de σ'' y la segunda respecto de σ' , obteniendo

$$\begin{aligned}\varphi \left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \sigma'' \partial \sigma'} \right) + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \sigma''} \right)_{\sigma'} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \sigma'} \right)_{\sigma''} &= \left(\frac{\partial \varphi'}{\partial \sigma''} \right) = 0 \\ \varphi \left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \sigma' \partial \sigma''} \right) + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \sigma'} \right)_{\sigma''} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \sigma''} \right)_{\sigma'} &= \left(\frac{\partial \varphi''}{\partial \sigma'} \right) = 0\end{aligned}$$

Restando ambas expresiones obtenemos

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial \sigma'} \right)_{\sigma''} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \sigma''} \right)_{\sigma'} - \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \sigma''} \right)_{\sigma'} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \sigma'} \right)_{\sigma''} = 0 \quad (11.21)$$

o, lo que es lo mismo en notación de Jacobiano

$$J(\varphi, \sigma) = 0 \rightarrow \frac{\partial(\varphi, \sigma)}{\partial(\sigma', \sigma'')} = 0 \quad (11.22)$$

y esto quiere decir que φ es una función explícita de σ , no hacen falta las variables (σ', σ'') explícitamente, esto es, $\varphi \equiv \varphi(\sigma)$. Otra manera alternativa para ver esto mismo es la siguiente: como φ es función de σ y esta σ lo es de (σ', σ'') podemos calcular las parciales

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial \varphi}{\partial \sigma'} \right) &= \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \sigma} \right) \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \sigma'} \right) \\ \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \sigma''} \right) &= \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \sigma} \right) \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \sigma''} \right)\end{aligned}$$

expresiones cuyo cociente es

$$\frac{\left(\frac{\partial \varphi}{\partial \sigma'} \right)}{\left(\frac{\partial \varphi}{\partial \sigma''} \right)} = \frac{\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \sigma'} \right)}{\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \sigma''} \right)} \quad (11.23)$$

que es, otra vez, la ecuación 11.21. Como consecuencia, la entropía del sistema completo podemos definirla de igual modo que hemos definido la entropía de cada subsistema

$$dS = \frac{\varphi(\sigma)}{C} d\sigma \quad (11.24)$$

esto es

$$dQ = TdS \quad (11.25)$$

como $TdS = dQ = dQ' + dQ'' = TdS' + TdS''$ entonces la entropía es aditiva en el sistema

$$dS = dS' + dS'' \quad (11.26)$$

Para terminar diremos que no existe posibilidad de demostrar que esta entropía aumenta siempre en un sistema aislado. Autores como Münster, que han estudiado esta cuestión, introducen un nuevo postulado para recuperar el principio de aumento de entropía: un proceso adiabático a lo largo de una trayectoria $V=\text{cte}$ ($x=\text{cte}$) está siempre asociado con un incremento de energía interna. Pero esto supone una nueva formulación de los principios clásicos.

Tema 12

Transiciones de fase

12.1. Transiciones de fase: clasificación

Definimos “fase” como cada una de las partes de un sistema que tiene, en todo punto, la misma composición química e idénticas propiedades físicas características: densidad, índice de refracción, conductividad, sistema de cristalización, etc. Vemos entonces que las distintas fases de un sistema pueden ser separadas del resto por medios físicos o químicos. Cuando un sistema está constituido por una sola fase se llama homogéneo; si tiene dos o más fases es heterogéneo. A su vez, cada una de las fases puede estar constituida por uno o varios componentes. Como ejemplo de sistema heterogéneo citaremos algunos bien conocidos: agua líquida en equilibrio con hielo, cualquier sistema compuesto por líquidos no miscibles (agua+aceite), mezclas polimorfas en sólidos al cristalizar en diferentes sistemas, etc...

En general el uso de la palabra “fase” puede resultar algo confuso y ha de interpretarse en función del contexto. Podemos estar refiriéndonos a la fase en que se presenta la materia (sólido, líquido, gas, plasma), pero estrictamente hablando un sistema puede constar de varias fases líquidas diferentes (el caso de un sistema formado por dos líquidos no miscibles). En el “espacio de fases” de un sistema representamos sus posibles estados mediante puntos definidos por valores de sus magnitudes estadísticas o termodinámicas; este significado es completamente diferente del anterior pero fácil de distinguir por el contexto.

Pues bien, cuando un sistema en estado de equilibrio se somete acciones externas y pasa de una fase a otra (por ejemplo de líquido a vapor, o de una variedad cristalina a otra, o de conductora superconductor, o de Ferro a paramagnético) debido a esa variación de las condiciones externas, se dice que ha sufrido un cambio de fase o una transformación de fase. Por otra parte,

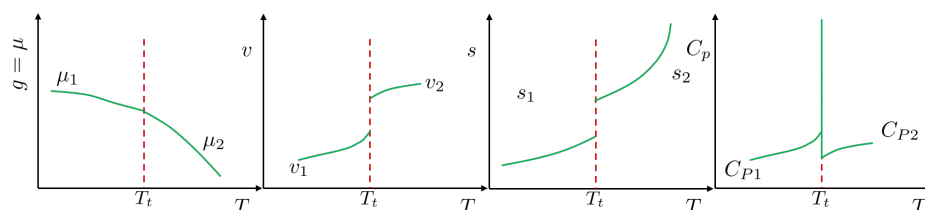


Figura 12.1: Cambios bruscos en el volumen y entropía molar en una transición de fase de primer orden.

podemos preguntarnos qué pasa con las ecuaciones que describen el sistema durante dicha transformación. Como ya hemos visto en el tema de estabilidad si, al producirse una variación de las condiciones externas del sistema, la ecuación fundamental del mismo no satisface las condiciones de estabilidad para los valores de las variables, entonces dicho sistema evolucionará hacia un nuevo estado de equilibrio, separándose en dos o más fases.

Como demostraremos en el apartado siguiente, las transiciones de fase tienen lugar de tal forma que las presiones y temperaturas de las fases son iguales entre sí, así como los potenciales químicos de cada uno de los componentes en cada una de las fases. Sin embargo, otras magnitudes térmicas y caloríficas varían al producirse la transición de fase, pudiendo ser esta variación de forma continua o discontinua, finita o infinita.

Vamos a hacer una primera clasificación de las transiciones de fase desde un punto de vista fenomenológico que nos conducirá luego a una clasificación general desde un punto de vista puramente matemático. En primera aproximación, las transiciones de fase que tiene lugar con un cambio brusco de volumen específico y una absorción o liberación de calor, esto es, una variación de volumen v y de la entropía s (ver figura 12.1), se denominan **transiciones de fase de primer orden**. Estos cambios de fase van acompañados de manifestaciones energéticas en forma de calor y trabajo. De lo dicho aquí y dado que el volumen y la entropía pueden presentarse como derivadas primeras de la energía libre de Gibbs G , podemos decir que, **en transiciones de fase de primer orden se produce una discontinuidad en las derivadas primeras del potencial de Gibbs**.

$$v = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i}, \quad (12.1)$$

$$-s = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i}. \quad (12.2)$$

Además, en las transiciones de primer orden, varían también bruscamente otras magnitudes termodinámicas tales como la capacidad calorífica isobárica-

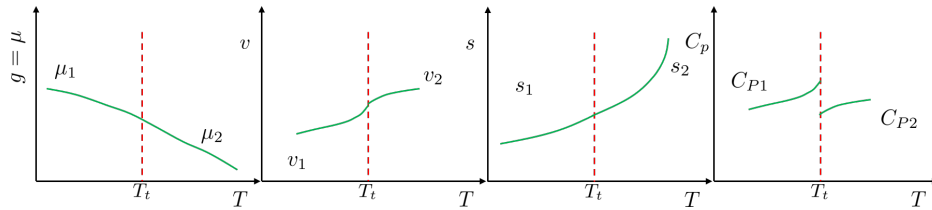


Figura 12.2: Transiciones de fase de segundo orden.

ca, el coeficiente de compresibilidad isoterma o el coeficiente de dilatación; todas ellas asociadas a derivadas de orden dos del potencial G . Ejemplos de transiciones de fase de primer orden son la fusión, la ebullición, la transición conductor-superconductor en presencia de campo magnético y los cambios de sistema cristalino en sistemas sólidos.

Las transiciones de fase de segundo orden (ver figura 12.2) no van acompañadas de manifestaciones energéticas, es decir, tanto la entropía como el volumen específico de las fases no presentan discontinuidades. Sin embargo, los coeficientes térmicos y energéticos presentan discontinuidades; a veces todos y, a veces, solo algunos. Esto quiere decir que hay discontinuidades en las derivadas segundas de la energía libre de Gibbs G ;

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

$$K_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2} \right)_T$$

$$\alpha_P = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P} \right)$$

si la discontinuidad es infinita, las transiciones se denominan también transiciones lambda (λ) o transiciones críticas (ver figura 12.3).

La única transición que se conoce, entre las de segundo orden, con un cambio finito en los coeficientes térmicos o energéticos es el paso de conductor a superconductor. Entre las transiciones críticas están las de ferro a paramagnético, de He normal al He superfluido, transición ferroeléctrica (Punto de Curie) y otras transiciones orden-desorden.

Partiendo del hecho de que, en las transiciones de fase, se produce una discontinuidad en derivadas de diverso orden del potencial de Gibbs, Ehrenfest propuso una clasificación de las transiciones de fase. **Se define el orden de una transición como el orden de la derivada más baja de G que muestra una discontinuidad en la transición.** El objetivo de este tema es averiguar en qué condiciones tiene lugar un cambio de fase en un sistema

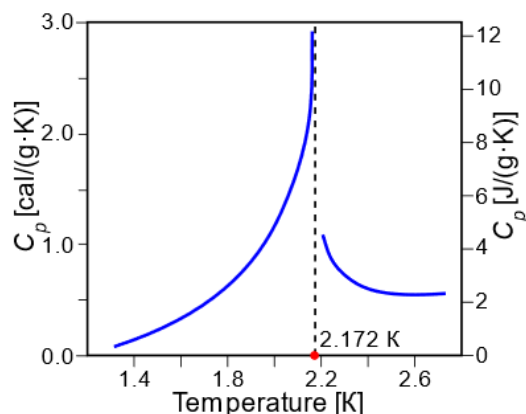


Figura 12.3: Transición λ para el He.

dato. Nos ceñiremos al estudio de las transiciones de fase de primer orden en sistemas heterogéneos multi-componentes donde no hay reacciones químicas.

12.2. Condiciones de equilibrio para sistemas heterogéneos multicomponentes: regla de las fases

Consideremos un sistema cerrado, constituido por c componentes en f fases. Por simplicidad, supongamos que existe una única variable de deformación, por ejemplo el volumen. Si hay más variables mecánicas el razonamiento es el mismo, pero escribiendo más; basta con añadirla. Supongamos que nuestro sistema está en equilibrio. Entonces cada una de sus fases está en equilibrio con el resto, y las superficies o fronteras de separación permiten todo tipo de intercambios e interacciones entre las fases. Supongamos también, para simplificar notación, que todos los componentes están en todas las fases; si alguno no lo está, bastará con indicar que el número de moles de ese componente, en esa fase, es nulo.

Como el sistema global es cerrado, el equilibrio que hemos planteado está caracterizado por

$$dU = \sum_{\alpha=1}^f dU^{\alpha} = 0, \quad (12.3)$$

pero como

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^c \mu_i dn_i$$

el equilibrio implica

$$dU = \sum_{\alpha=1}^f dU^{\alpha} = \sum_{\alpha=1}^f \left[T^{\alpha} dS^{\alpha} - P^{\alpha} dV^{\alpha} + \sum_{i=1}^c \mu_i^{\alpha} dn_i^{\alpha} \right] = 0. \quad (12.4)$$

Ecuación que ha de cumplirse con las ligaduras

$$\begin{aligned} S &= \sum_{\alpha=1}^f S^{\alpha} = \text{cte}, \\ V &= \sum_{\alpha=1}^f V^{\alpha} = \text{cte}, \\ n_i &= \sum_{\alpha=1}^f n_i^{\alpha} = \text{cte}, \quad i = 1, \dots, c. \end{aligned} \quad (12.5)$$

Es decir:

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha=1}^f dS^{\alpha} &= 0, \\ \sum_{\alpha=1}^f dV^{\alpha} &= 0, \\ \sum_{\alpha=1}^f dn_i^{\alpha} &= 0, \quad i = 1, \dots, c. \end{aligned} \quad (12.6)$$

La última ecuación sobre los números de moles totales de cada componente es válida al no haber reacciones químicas. Las expresiones anteriores 12.4 y 12.6 determinan las condiciones de equilibrio del sistema.

Para resolver el problema emplearemos un método simple: los multiplicadores indeterminados de Lagrange. Multiplicaremos las ligaduras 12.6 por unos coeficientes indeterminados ($c+2$) y el resultado, que obviamente sigue siendo nulo, se lo sumaremos a la ecuación de estabilidad 12.4.

$$\begin{aligned} \lambda_1 \sum_{\alpha=1}^f dS^{\alpha} &= 0, \\ \lambda_2 \sum_{\alpha=1}^f dV^{\alpha} &= 0, \\ \lambda_{3i} \sum_{\alpha=1}^f dn_i^{\alpha} &= 0, \quad i = 1, \dots, c. \end{aligned} \quad (12.7)$$

Y la ecuación de estabilidad es ahora

$$\sum_{\alpha=1}^f \left[(T^\alpha + \lambda_1) dS^\alpha - (P^\alpha - \lambda_2) dV^\alpha + \sum_{i=1}^c (\mu_i^\alpha + \lambda_{3i}) dn_i^\alpha \right] = 0. \quad (12.8)$$

Expresión que es válida para cualquier valor de los coeficientes λ . Si la ecuación 12.4 se cumple (con las restricciones 12.6), también se cumple la 12.8 para cualquier valor de los λ .

Conocemos que no todos los dS^α , dV^α y dn_i^α son independientes, podríamos despejar uno por cada una de las $c + 2$ restricciones 12.6. Vamos a despejar entonces $dS^{(1)}$, $dV^{(1)}$, y los $dn_1^{(1)}$, $dn_2^{(1)}$, ..., $dn_c^{(1)}$ y vamos a elegir los multiplicadores de Lagrange siguientes

$$\begin{aligned} \lambda_1 &= -T^{(1)}, \\ \lambda_2 &= +P^{(1)}, \\ \lambda_{3i} &= -\mu_i^{(1)}, \quad i = 1, \dots, c. \end{aligned} \quad (12.9)$$

Esto hace que se anulen $c + 2$ términos en la ecuación general 12.8 y queda

$$\sum_{\alpha=2}^f \left[(T^\alpha - T^{(1)}) dS^\alpha - (P^\alpha + P^{(1)}) dV^\alpha + \sum_{i=1}^c (\mu_i^\alpha - \mu_i^{(1)}) dn_i^\alpha \right] = 0. \quad (12.10)$$

y, en esta expresión, todos los desplazamientos son ahora independientes entre sí, para que se verifique la ecuación para cualesquiera valores de las variables independientes todos los coeficientes tienen que ser simultáneamente nulos, esto es:

$$\begin{aligned} T^{(1)} &= T^{(2)} = T^{(3)} = \dots = T^{(f)}, \\ P^{(1)} &= P^{(2)} = \dots = P^{(f)}, \\ \mu_i^{(1)} &= \mu_i^{(2)} = \dots = \mu_i^{(f)}, \quad i = 1, \dots, c. \end{aligned} \quad (12.11)$$

Bajo unas condiciones dadas, todas las fases de un sistema heterogéneo en equilibrio deben de tener la misma temperatura, estar a igual presión y poseer igual valor para el potencial químico de cada uno de sus componentes. Si algún componente no está en alguna fase, obviamente se elimina ese potencial químico de las ecuaciones de equilibrio correspondientes a esa fase.

Aún podemos ir más adelante: escribamos la ecuación de Gibbs-Duhem para cada fase del sistema

$$S^\alpha dT^\alpha - V^\alpha dP^\alpha + \sum_{i=1}^c n_i^\alpha d\mu_i^\alpha = 0, \quad \alpha = 1, \dots, f; \quad (12.12)$$

que, en el equilibrio, con la igualdad de magnitudes intensivas, se puede poner

$$S^\alpha dT - V^\alpha dP + \sum_{i=1}^c n_i^\alpha d\mu_i = 0, \quad \alpha = 1, \dots, f. \quad (12.13)$$

Esto que hemos escrito, las ecuaciones 12.13, son un sistema de f ecuaciones con $c + 2$ incógnitas (T , P y los c potenciales químicos μ_i). Según el teorema de Rouché-Frobenius, para que un sistema de ecuaciones tenga solución es necesario que el número de ecuaciones linealmente independientes sea menor o igual que el número de incógnitas, esto es,

$$f \leq c + 2. \quad (12.14)$$

Esta ecuación establece que el número de fases que se pueden encontrar en un sistema de c componentes no puede ser superior a $c + 2$.

Entonces, si nos encontramos con un sistema de c componentes y donde hay $c + 2$ fases, la conclusión es que todas las magnitudes del sistema están fijas en un valor concreto, están determinadas. Esta situación sólo se da en ese punto ($T, P, \mu_1, \dots, \mu_c$). Es el caso en que tenemos tantas ecuaciones como incógnitas.

Si en un sistema con c componentes tenemos menos fases que $c + 2$, digamos que tenemos $f < c + 2$ fases, entonces quedan $c + 2 - f$ variables que podemos fijar como queramos sin que cambie el número o naturaleza de las fases del sistema. Al número de variables independientes que pueden ser modificadas (dentro de un rango finito) sin que el equilibrio del sistema se vea perturbado, se le denomina grados de libertad termodinámico de un sistema, lo denominaremos L ,

$$L = c + 2 - f, \rightarrow L + f = c + 2. \quad (12.15)$$

ecuación que se conoce como **regla de las fases** de Gibbs. Aquí la hemos obtenido suponiendo una sola variable extensiva mecánica V (y su intensiva $-P$), pero es evidente que si el sistema está sometido a q fuerzas generalizadas (entonces q variables extensivas), el número de incógnitas crece, ahora es $c + q + 1$, (c componentes, q variables mecánicas y la temperatura), con lo cual ha de escribirse

$$L = c + q + 1 - f, \rightarrow L + f = c + q + 1. \quad (12.16)$$

De acuerdo con los valores que tome L el sistema recibe diferentes nombres: puede ser invariante ($L = 0$), mono-variante o univariante ($L = 1$), bivariante ($L = 2$) o multivariante ($L > 2$). La extensión a sistemas reactivos no es

difícil. Cada reacción química en cualquiera de las fases o entre fases añade una ecuación al sistema de f ecuaciones que teníamos. Si tenemos r reacciones químicas en nuestro sistema tenemos un total de $f + r$ ecuaciones, con lo cual la regla de las fases en sistemas reactivos queda

$$L = c + q + 1 - (f + r), \rightarrow L + f + r = c + q + 1. \quad (12.17)$$

12.3. Transiciones de fase

Vamos a analizar ahora las condiciones que se requieren para que un sistema termodinámico sufra una transformación de fase sin que varíen sus condiciones de equilibrio que, como hemos visto anteriormente en la ecuación 12.11, hacen referencia a la igualdad de magnitudes intensivas en todas las fases para todos los componentes

$$\begin{aligned} T^{(1)} &= T^{(2)} = T^{(3)} = \dots = T^{(f)}, \\ P^{(1)} &= P^{(2)} = \dots = P^{(f)}, \\ \mu_i^{(1)} &= \mu_i^{(2)} = \dots = \mu_i^{(f)}, \quad i = 1, \dots, c. \end{aligned}$$

En particular, vamos a estudiar las condiciones que han de darse y que gobiernan los cambios de fase en que la temperatura, presión y fracciones molares (composición) de las fases permanecen constantes durante el cambio de fase. A las transformaciones de este tipo también se las denomina “reacciones de fase”. Es un proceso cuasiestático: el sistema se mantiene en equilibrio en todo instante.

Un ejemplo de reacción de fase es el equilibrio líquido-vapor de un sistema monocomponente. Es una transición que sucede a temperatura y presión constante; cuando sucede la transición no cambia la composición de cada fase ($x \equiv 1$).

Consideremos ahora un ejemplo general: sea un sistema cerrado y en equilibrio, el sistema consta de c componentes en f fases. Supongamos que el número inicial de moles en cada fase es n_i^α , $i = 1, \dots, c$ y $\alpha = 1, \dots, f$. Sea n^α el número de moles totales en la fase α , entonces podemos escribir para cada fase

$$\begin{aligned} n^\alpha &= \sum_{i=1}^c n_i^\alpha, \\ x_i^\alpha &= \frac{n_i^\alpha}{n^\alpha}, \\ \sum_{i=1}^c x_i^\alpha &= 1. \end{aligned} \quad (12.18)$$

Y ahora se produce una reacción de fase. Va a variar el número de moles de los componentes en cada fase, porque van a cambiar de una fase a otra, pero lo van a hacer a presión constante, temperatura constante y composición de las fases constantes (las fracciones molares de cada fase no varían). Denominaremos ν_i^α a la variación del número de moles del componente i en la fase α debido a la reacción de fase. El objetivo primario de este estudio es la determinación de esas variaciones del número de moles de cada componente. El número total de moles finales en cada fase es

$$\sum_{i=1}^c (n_i^\alpha + \nu_i^\alpha) = n^\alpha + \nu^\alpha, \quad (12.19)$$

donde hemos definido la variación total del número de moles en la fase α , debido a la reacción de fase, como

$$\nu^\alpha = \sum_{i=1}^c \nu_i^\alpha. \quad (12.20)$$

Por otro lado, la fracción molar variaría con el número de moles; pero ha de permanecer constante, podemos escribir

$$x_i^\alpha = \frac{n_i^\alpha}{n^\alpha} = \frac{n_i^\alpha + \nu_i^\alpha}{n^\alpha + \nu^\alpha}, \quad (12.21)$$

de lo que se desprende

$$\nu_i^\alpha = n_i^\alpha + \frac{n_i^\alpha}{n^\alpha} \nu^\alpha - n_i^\alpha = x_i^\alpha \nu^\alpha. \quad (12.22)$$

Ecuación a la que deberíamos de llegar lógicamente. Como la composición de cada fase no varía, todas las variaciones de los número de moles han de ser proporcionales a la composición (fracción molar). El problema se ha reducido: de calcular las variaciones del número de moles de cada componente en cada fase (ν_i^α) pasamos a que sólo hay que calcular la variación total del número de moles en cada fase (ν^α).

Ahora tengamos en cuenta que el sistema global es cerrado, el número de moles totales de cada componente en todas las fases es constante: no entra ni sale materia. Luego

$$n_i = \sum_{\alpha=1}^f n_i^\alpha = \sum_{\alpha=1}^f (n_i^\alpha + \nu_i^\alpha), \quad i = 1, \dots, c, \quad (12.23)$$

ecuaciones que simplemente establecen que el número de moles de cada componente i en el sistema es el mismo antes y después de la reacción de fase. El

componente cambia de fase, pero no se va del sistema ni entra del exterior. La anterior ecuación implica que

$$\sum_{\alpha=1}^f \nu_i^\alpha = \sum_{\alpha=1}^f x_i^\alpha \nu^\alpha = 0, \quad i = 1, \dots, c, \quad (12.24)$$

que son c ecuaciones con f incógnitas ($\nu^{(1)}, \nu^{(2)}, \dots, \nu^{(f)}$). Evidentemente, no nos interesa la solución trivial $\nu^\alpha = 0, \forall \alpha$, ya que quiere decir que no hay reacción de fase. Para obtener las variaciones del número moles de cada componente hemos de resolver la ecuación anterior y encontrar soluciones no triviales; eso es lo que buscamos y se presentan tres casos diferentes posibles:

1. $c < f \rightarrow$ hay menos ecuaciones que incógnitas, siempre existen soluciones no triviales. Físicamente significa que, de acuerdo con la regla de las fases,

$$f + L = c + 2 \rightarrow f = c + 2 - L > c \rightarrow L < 2,$$

como vemos hay dos posibilidades en este caso:

- $L = 0$, el equilibrio invariante con $f = c + 2$ fases.
- $L = 1$, el equilibrio univariante con $f = c + 1$ fases.

2. $c = f \rightarrow$ hay igual número de ecuaciones que incógnitas, con lo cual el sistema tiene una solución distinta de cero si el determinante de sus coeficientes es nulo:

$$\begin{vmatrix} x_1^{(1)} & x_1^{(2)} & \cdots & x_1^{(f)} \\ x_2^{(1)} & x_2^{(2)} & \cdots & x_2^{(f)} \\ \cdots & \cdots & \ddots & \vdots \\ x_c^{(1)} & x_c^{(2)} & \cdots & x_c^{(f)} \end{vmatrix} = 0. \quad (12.25)$$

De acuerdo con la regla de las fases, para $f = c$ queda

$$f + L = c + 2 \rightarrow L = 2,$$

en un equilibrio bivariante hay reacción de fase si el determinante de los coeficientes 12.25 es nulo.

3. $c > f \rightarrow$ hay más ecuaciones que incógnitas, luego sólo existe solución no trivial si el rango de la matriz de los coeficientes (x_i^α) del sistema es menor o igual que f . De acuerdo con la regla de las fases

$$f + L = c + 2 \rightarrow f = c + 2 - L < c \rightarrow L > 2,$$

el sistema es multivariante y sólo va a ser posible una reacción de fase si todos los determinantes de la matriz de los coeficientes (x_i^α) de orden f son nulos.

12.4. Transiciones de fase: Ecuación generalizada de Clausius-Clapeyron

Desarrollaremos ahora una ecuación básica que caracteriza los cambios de fase de primer orden en sistemas heterogéneos multicomponentes. Comenzaremos el análisis a partir de los equilibrios invariante y univariante ($L = 0$ y $L = 1$).

En un equilibrio invariante la reacción de fase sólo puede tener lugar en un punto dado del espacio de fases del sistema. Como $L = 0$, sólo se da cuando estamos en unos determinados valores de T , P , μ_1, \dots, μ_c . Insistimos: sólo tiene lugar en un punto concreto del espacio de fases, que tiene $c + 2$ dimensiones. Si trabajamos con un sistema monocomponente ($c = 1$), entonces, según la regla de las fases

$$f + L = c + 2 \rightarrow f = c + 2 - L = 1 + 2 - 0 = 3$$

se trata de un punto triple, un punto a una determinada T y P donde coexisten tres fases del mismo componente (ahora μ no juega papel en un sistema monocomponente, su valor está determinado en un sistema cerrado por T y P). Si se tratara de un sistema binario, $c = 2$, entonces $f = 4$, un punto cuádruple; y así con otros sistemas con más componentes.

Para los equilibrios univariantes $L = 1$, tenemos una variable que podemos ajustar libremente. Esto corresponde a que, en el espacio de fases, tenemos una línea de estados donde coexisten las fases: se denomina también línea indiferente o curva indiferente (salvo en el caso de un sistema monocomponente, donde se denomina curva de coexistencia). Siguiendo la regla de las fases para un sistema monocomponente, $c = 1$ y $L = 1$, obtenemos

$$f + L = c + 2 \rightarrow f = c + 2 - L = 1 + 2 - 1 = 2$$

coexistirán dos fases. En general $f = c + 1$ y, de acuerdo con esto, vamos a modificar nuestro sistema de ecuaciones que expresa el equilibrio del sistema y hemos obtenido de la ecuación de Gibbs-Duhem (ecuación 12.13)

$$S^\alpha dT - V^\alpha dP + \sum_{i=1}^c n_i^\alpha d\mu_i = 0, \quad \alpha = 1, \dots, f,$$

despejando las entropías

$$S^\alpha = V^\alpha \frac{dP}{dT} - \sum_{i=1}^c n_i^\alpha \frac{d\mu_i}{dT}, \quad \alpha = 1, \dots, f,$$

y ahora divido cada ecuación por el número de moles de cada fase n^α ,

$$s^\alpha = v^\alpha \frac{dP}{dT} + \sum_{i=1}^c x_i^\alpha \left(-\frac{d\mu_i}{dT} \right), \quad \alpha = 1, \dots, f,$$

finalmente voy a despejar $\frac{dP}{dT}$, que resulta ser

$$\frac{dP}{dT} = \frac{D_s}{D_v} \quad (12.26)$$

donde hemos definido los determinantes

$$D_s = \begin{vmatrix} s^{(1)} & x_1^{(1)} & x_2^{(1)} & \cdots & x_c^{(1)} \\ s^{(2)} & x_1^{(2)} & x_2^{(2)} & \cdots & x_c^{(2)} \\ \vdots & \cdots & \cdots & \ddots & \cdots \\ s^{(f)} & x_1^{(f)} & x_2^{(f)} & \cdots & x_c^{(f)} \end{vmatrix}, \quad (12.27)$$

$$D_v = \begin{vmatrix} v^{(1)} & x_1^{(1)} & x_2^{(1)} & \cdots & x_c^{(1)} \\ v^{(2)} & x_1^{(2)} & x_2^{(2)} & \cdots & x_c^{(2)} \\ \vdots & \cdots & \cdots & \ddots & \cdots \\ v^{(f)} & x_1^{(f)} & x_2^{(f)} & \cdots & x_c^{(f)} \end{vmatrix}. \quad (12.28)$$

Nótese que son determinantes de $(c+1) \times (c+1)$ pues $f = c+1$. Vamos a intentar el cálculo de los determinantes desarrollando por menores de las primeras columnas:

$$D_s = \sum_{\alpha=1}^{c+1} (-1)^{\alpha+1} s^\alpha D_\alpha, \quad (12.29)$$

$$D_\alpha = \begin{vmatrix} x_1^{(1)} & x_2^{(1)} & \cdots & x_c^{(1)} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ x_1^{(\alpha-1)} & x_2^{(\alpha-1)} & \cdots & x_c^{(\alpha-1)} \\ x_1^{(\alpha+1)} & x_2^{(\alpha+1)} & \cdots & x_c^{(\alpha+1)} \\ \cdots & \cdots & \ddots & \cdots \\ x_1^{(f)} & x_2^{(f)} & \cdots & x_c^{(f)} \end{vmatrix}.$$

Y lo mismo para el correspondiente al volumen

$$D_v = \sum_{\alpha=1}^{c+1} (-1)^{\alpha+1} v^\alpha D_\alpha, \quad (12.30)$$

Entonces

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\sum_{\alpha=1}^{c+1} (-1)^{\alpha+1} s^{\alpha} D_{\alpha}}{\sum_{\alpha=1}^{c+1} (-1)^{\alpha+1} \nu^{\alpha} D_{\alpha}} \quad (12.31)$$

Vamos a introducir en esta ecuación las condiciones que impone la existencia de una reacción de fase, ecuación 12.24 ya encontrada, en este caso con $f = c + 1$

$$\sum_{\alpha=1}^{c+1} x_i^{\alpha} \nu^{\alpha} = 0, \quad i = 1, \dots, c, \quad (12.32)$$

despejamos el término $c + 1$,

$$\sum_{\alpha=1}^c x_i^{\alpha} \nu^{\alpha} = -x_i^{(c+1)} \nu^{(c+1)}, \quad i = 1, \dots, c, \quad (12.33)$$

que es un sistema lineal con c ecuaciones y c incógnitas (desde $\nu^{(1)}$ a la $\nu^{(c)}$). La solución es

$$\nu^{\alpha} = \frac{D^{\alpha}}{D_c}$$

$$D^{\alpha} = \begin{vmatrix} x_1^{(1)} & \dots & x_1^{(\alpha-1)} & -x_1^{(c+1)} \nu^{(c+1)} & x_1^{(\alpha+1)} & \dots & x_1^{(c)} \\ x_2^{(1)} & \dots & x_2^{(\alpha-1)} & -x_2^{(c+1)} \nu^{(c+1)} & x_2^{(\alpha+1)} & \dots & x_2^{(c)} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ x_c^{(1)} & \dots & x_c^{(\alpha-1)} & -x_c^{(c+1)} \nu^{(c+1)} & x_c^{(\alpha+1)} & \dots & x_c^{(c)} \end{vmatrix} \quad (12.34)$$

$$D_c = \begin{vmatrix} x_1^{(1)} & x_1^{(2)} & \dots & x_1^{(\alpha)} \\ x_2^{(1)} & x_2^{(2)} & \dots & x_2^{(\alpha)} \\ \dots & \dots & \ddots & \vdots \\ x_c^{(f)} & x_c^{(f)} & \dots & x_c^{(f)} \end{vmatrix},$$

Nótese que el determinante D^{α} permite que salga como factor común $-\nu^{(\alpha+1)}$, y si luego cambiamos la columna α a la última posición (la posición c , tendremos que tener en cuenta un cambio de signo $(-1)^{(c-\alpha)}$) entonces se obtiene

$$D^{\alpha} = -\nu^{(c+1)} (-1)^{(c-\alpha)} \begin{vmatrix} x_1^{(1)} & \dots & x_1^{(\alpha-1)} & x_1^{(\alpha+1)} & \dots & x_1^{(c)} & x_1^{(c+1)} \\ x_2^{(1)} & \dots & x_2^{(\alpha-1)} & x_2^{(\alpha+1)} & \dots & x_2^{(c)} & x_2^{(c+1)} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ x_c^{(1)} & \dots & x_c^{(\alpha-1)} & x_c^{(\alpha+1)} & \dots & x_c^{(c)} & x_c^{(c+1)} \end{vmatrix} \quad (12.35)$$

Este nuevo determinante es el que habíamos llamado D_{α} pero traspuesto, esto es, $(D_{\alpha})^T$, pero el traspuesto tiene el mismo determinante que el original, luego podemos escribir

$$D^{\alpha} = \nu^{(c+1)} (-1)^{(c-\alpha+1)} D_{\alpha}, \quad (12.36)$$

donde hemos incluido el signo “-” inicial en la potencia del (-1). Entonces la ecuación 12.34 se escribe

$$\nu^\alpha = \frac{D^\alpha}{D_c} = \nu^{(c+1)} (-1)^{(c-\alpha+1)} \frac{D_\alpha}{D_c} \quad (12.37)$$

despejando

$$D_\alpha = (-1)^{(\alpha-c-1)} \frac{\nu^\alpha}{\nu^{(c+1)}} D_c. \quad (12.38)$$

Calculado el D_α , vamos finalmente a sustituirlo en la ecuación 12.31. Se obtiene

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\sum_{\alpha=1}^{c+1} (-1)^{\alpha+1} s^\alpha (-1)^{(\alpha-c-1)} \frac{\nu^\alpha}{\nu^{(c+1)}} D_c}{\sum_{\alpha=1}^{c+1} (-1)^{\alpha+1} \nu^\alpha (-1)^{(\alpha-c-1)} \frac{\nu^\alpha}{\nu^{(c+1)}} D_c}, \quad (12.39)$$

simplificando factores comunes que no dependen de α resulta

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\sum_{\alpha=1}^{c+1} (-1)^{2\alpha-c} s^\alpha \nu^\alpha}{\sum_{\alpha=1}^{c+1} (-1)^{2\alpha-c} \nu^\alpha \nu^\alpha}, \quad (12.40)$$

También vemos que $(-1)^{2\alpha} = 1$ siempre, cualquiera que sea el α , puede eliminarse; con lo cual queda el cociente $\frac{(-1)^{-c}}{(-1)^{-c}} = 1$ siempre y también puede eliminarse,

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\sum_{\alpha=1}^{c+1} s^\alpha \nu^\alpha}{\sum_{\alpha=1}^{c+1} \nu^\alpha \nu^\alpha}, \quad (12.41)$$

y ¿qué significan estos sumatorios?, vamos a verlo despacio, teniendo en cuenta que ν^α es la variación total de número de moles en la fase α , es decir

$$\nu^\alpha = n_{fin}^\alpha - n_{ini}^\alpha$$

entonces

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha=1}^{c+1} s^\alpha \nu^\alpha &= \sum_{\alpha=1}^{c+1} s^\alpha (n_{fin}^\alpha - n_{ini}^\alpha) = \\ &= \sum_{\alpha=1}^{c+1} s^\alpha n_{fin}^\alpha - \sum_{\alpha=1}^{c+1} s^\alpha n_{ini}^\alpha = S_{fin} - S_{ini} = \Delta S_{rf} \end{aligned} \quad (12.42)$$

Pasa lo mismo con el volumen

$$\sum_{\alpha=1}^{c+1} \nu^\alpha \nu^\alpha = \Delta V_{rf}, \quad (12.43)$$

siendo ΔS_{rf} y ΔV_{rf} las variaciones de entropía y volumen en la reacción de fase. La ecuación 12.41 puede ahora escribirse simplemente como

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S_{rf}}{\Delta V_{rf}}. \quad (12.44)$$

Esta ecuación puede ponerse de otra forma más conveniente. Tengamos en cuenta que el sistema está cerrado y a temperatura y presión constantes. En el equilibrio G es un mínimo: $dG(T, P, n_1, \dots, n_c) = 0$, como

$$G = U + PV - TS = H - TS \rightarrow \Delta H = \Delta G + \Delta(TS) = \Delta G + T\Delta S$$

como $\Delta G_{rf} = 0$, obtenemos

$$\Delta H = T\Delta S_{rf} \equiv L_t \quad (12.45)$$

Resultado lógico pues, como ya sabemos, la variación de entalpía a presión constante coincide con el calor en el proceso. Esta variación de entalpía a temperatura y presión constante, que es el calor puesto en juego en la reacción de fase, tiene nombre propio: se denomina “calor de transición”, o también “calor latente de la transición”. Muchos científicos experimentales han dedicado largos esfuerzos a medir con precisión los calores latentes específicos l_t en diferentes transiciones (calores latentes de fusión l_f , vaporización l_v , sublimación l_s, \dots).

Ahora escribimos

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L_t}{T \Delta V_{rf}}, \quad (12.46)$$

que es la ecuación de Clausius-Clapeyron generalizada y nos indica como debe de variar la presión con la temperatura para que las fases permanezcan en equilibrio; representa el gradiente de la curva límite de las fases en el plano $P - T$. Su integración nos permite obtener la curva de coexistencia entre fases. Se aplica a todos los cambios de fase en los que hay discontinuidad en la entropía y el volumen cuando se produce la transición, esto es, transiciones de primer orden.

En el caso de plantearnos un equilibrio bivariante o multivariante se ha de proceder de forma análoga y, al tener en cuenta las condiciones para que existan reacciones de fase, es posible demostrar que la ecuación generalizada de Clausius-Clapeyron sigue siendo válida. Indicaremos simplemente que, en el caso de un sistema general, la variable de deformación V ha de ser sustituida por la que corresponda x ; consecuentemente $-P$ ha de cambiar a la correspondiente X . De esta forma queda

$$\frac{dX}{dT} = -\frac{L_t}{T \Delta x_{rf}}, \quad (12.47)$$

12.5. Sistemas monocomponentes

Las principales aplicaciones de la ecuación de Clausius-Clapeyron consisten en el estudio de los equilibrios “sólido-líquido”, “sólido-vapor”, “líquido-vapor” y “sólido-sólido” (sistemas sólidos que cristalizan en diferentes fases). En el caso de sustancias puras (sistemas con sólo un componente) podemos escribir

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L_t}{T \Delta V_{rf}} = \frac{l_t}{T \Delta v_{rf}}, \quad (12.48)$$

usando el calor latente molar o específico y el volumen molar o específico. Vamos a indagar en las distintas formas que adopta la expresión anterior para las diferentes transiciones de fase de una sustancia pura.

A) **Equilibrio líquido-vapor:** las fases líquida y vapor de una sustancia están en equilibrio en el llamado punto de ebullición, caracterizado por un par de valores P y T . Así, por ejemplo, el agua líquida está en equilibrio con agua vapor a la presión de 1 atm y 100°C ; este equilibrio de dos fases, $f = 2$, de un componente, $c = 1$, tiene $L = c + 2 - f = 1 + 2 - 2 = 1$ grado de libertad; existe una curva de valores de P y T donde este equilibrio se mantiene y esa curva está dada por la ecuación de Clausius-Clapeyron

$$\frac{dP}{dT} = \frac{l_v}{T \Delta v_{lv}} = \frac{l_v}{T (v_v - v_l)}, \quad (12.49)$$

donde l_v es el calor latente molar de vaporización, Δv_{lv} la variación de volumen molar en la transición líquido-vapor y v_v , v_l los volúmenes molares del vapor y el líquido respectivamente. Las magnitudes pueden también ser específicas. Estamos estudiando el proceso líquido \rightarrow vapor, que corresponde a una absorción de calor por parte del sistema líquido para pasar a vapor, luego $l_v > 0$, con lo cual $\frac{dP}{dT} > 0$, es decir, la temperatura de ebullición aumenta cuando aumenta la presión. Esto quiere decir que, en un diagrama $P - T$, la pendiente de la línea de coexistencia es positiva.

Lo mismo sucede, evidentemente, si estudiáramos el proceso de condensación vapor \rightarrow líquido. La curva es la misma, es el mismo equilibrio. El calor latente cambia de signo, pero también la diferencia de volúmenes del denominador: la pendiente es la misma.

En la figura 12.4 podemos ver este equilibrio para el H_2O , la línea verde corresponde a la curva de coexistencia líquido-vapor. El equilibrio comienza en el punto triple y termina en el punto crítico. Podemos ver también destacado el punto de ebullición normal que hemos mencionado anteriormente.



Figura 12.4: Diagrama de fases del H_2O . La línea verde corresponde al equilibrio líquido-vapor.

Aparte de destacar que la pendiente de la curva de coexistencia es positiva, podemos efectuar algunas aproximaciones para encontrar resultados más concretos. De todas formas hay que tener presente que se trata de aproximaciones, algunas muy fuertes, para obtener expresiones sencillas. En general hay que resolver la ecuación 12.49 correctamente para cada caso concreto, y puede no ser sencillo.

Volvamos a nuestras aproximaciones: en general podríamos suponer que el volumen de la fase vapor va a ser considerablemente más grande que el de la fase líquida, esto es, $v_v \gg v_l$, y también podríamos tratar el vapor como un gas ideal, con lo cual $v_v = RT/P$. Con estas fuertes suposiciones escribimos ahora

$$\frac{dP}{dT} = \frac{l_v}{T(v_v - v_l)} \approx \frac{l_v}{T \frac{RT}{P}} = \frac{l_v P}{RT^2}. \quad (12.50)$$

El problema para integrar esta expresión es que l_v es una función de T y P que, en general, no conocemos. Si, en primera aproximación, consideramos el calor latente aproximadamente constante, podemos integrar y resulta

$$\ln \left(\frac{P}{P_0} \right) = -\frac{l_v}{R} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right]$$

$$P = P_0 e^{-\frac{l_v}{R} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right]}, \quad (12.51)$$

que nos permite obtener toda la curva conociendo un punto de referencia (P_0, T_0) . Obsérvese que, en este caso, el logaritmo natural de la presión

resulta ser

$$\ln P = \ln P_0 + \frac{l_v}{RT_0} - \frac{l_v}{RT} = -\frac{l_v}{RT} + \text{cte},$$

esto ha servido para calcular calores latentes en primera aproximación durante mucho tiempo: se toman datos experimentales de puntos de la curva de coexistencia, esto es, se varía la presión y se busca la nueva temperatura de ebullición; se representan estos datos en una gráfica de $(\ln P, \frac{1}{T})$; ha de salir, aproximadamente, una recta con pendiente negativa; se ajusta la pendiente, que ha de ser $-l_v/R$, de ahí sale l_v . El valor que se calcula es un valor promedio en el intervalo de temperaturas empleadas.

Si, en lugar de admitir el calor latente como constante, hacemos una mejor aproximación suponiendo que varía con la temperatura linealmente en la forma

$$l_v = l_0 + aT,$$

entonces obtenemos

$$\begin{aligned} \frac{dP}{dT} &= \frac{(l_0 + aT) P}{RT^2}, \\ \frac{dP}{P} &= \frac{1}{R} \left[\frac{l_0}{T^2} + \frac{a}{T} \right] dT, \end{aligned}$$

es decir

$$\ln P = \frac{A}{T} + B \ln T + C,$$

donde C es la constante de integración (basta un punto para determinarla) y $A = -l_0/R$ y $B = a/R$. Se puede demostrar (Adkins) que esta aproximación es equivalente a admitir que los calores específicos de las fases tienen valores constantes.

- B) **Equilibrio sólido-vapor:** puede verse la curva de coexistencia en la figura 12.4 en color azul, parte del punto triple hacia temperaturas más bajas: son los llamados puntos de sublimación del sólido, está en equilibrio la sustancia en estado sólido con su propio vapor. La ecuación de Clausius-Clapeyron se escribe entonces como

$$\frac{dP}{dT} = \frac{l_s}{T \Delta v_{sv}} = \frac{l_s}{T (v_v - v_s)}, \quad (12.52)$$

donde l_s es el calor latente molar de sublimación, Δv_{sv} la variación de volumen molar en la transición sólido-vapor y v_v , v_s los volúmenes molares del vapor y el sólido respectivamente. Como en el caso anterior, el volumen de la fase vapor es mayor que el volumen en la fase líquida, y

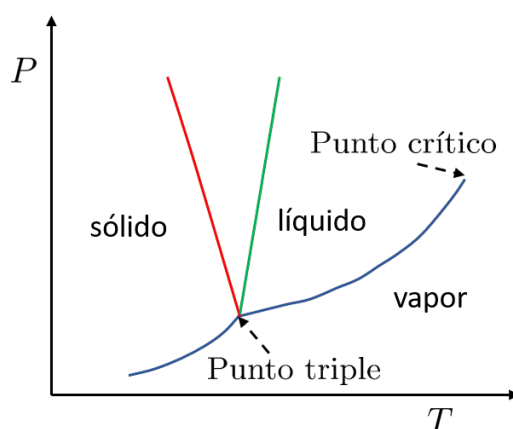


Figura 12.5: Coexistencia sólido-líquido: en verde comportamiento normal, en rojo el anormal.

también es necesaria la absorción de calor para el cambio de fase; ambas cosas implican que la pendiente $\frac{dP}{dT} > 0$, si aumenta la presión también aumenta la temperatura a la cual tiene lugar la sublimación.

Se pueden realizar las mismas aproximaciones que en el caso anterior para simplificar la integración de la ecuación diferencial: $v_v \gg v_s$ y tratar al vapor como un gas ideal: $v_v = RT/P$. Se llega a los mismos resultados para la curva de coexistencia, pero ahora con l_s .

- C) **Equilibrio sólido-líquido:** en la figura 12.4 puede verse, en color rojo, la línea de coexistencia para el H_2O ; la línea presenta una pendiente negativa. En la mayor parte de los casos la pendiente resulta ser positiva, pero el agua es un caso especial. El agua, junto con el galio, bismuto, germanio, tántalo, ácido acético, antimonio y silicio, es una de las pocas sustancias que al congelarse aumentan de volumen (es decir, que disminuye su densidad); la mayoría de las sustancias se contraen al congelarse. Para este equilibrio la curva de coexistencia es

$$\frac{dP}{dT} = \frac{l_f}{T \Delta v_{sl}} = \frac{l_f}{T (v_l - v_s)}, \quad (12.53)$$

donde l_f es el calor latente molar de fusión, Δv_{sl} la variación de volumen molar en la transición sólido-líquido y v_l , v_s los volúmenes molares del líquido y el sólido respectivamente. Para pasar de sólido a líquido, proceso de fusión, los sistemas absorben calor, el calor latente es positivo, $l_f > 0$. El signo de la pendiente $\frac{dP}{dT}$ de la curva de coexistencia depende del signo de la variación de volumen Δv_{sl} . Como representamos en la figura 12.5,

en la mayor parte de las sustancias el volumen aumenta en el proceso de fusión y la pendiente es positiva pero, en algunos casos ya nombrados, el volumen disminuye y la pendiente es negativa.

D) **Equilibrio sólido-sólido:** normalmente son equilibrios en los que un sólido coexiste en dos formas de cristalización: dos formas alotrópicas. Algunos elementos químicos (también aleaciones y cerámicas) son capaces de ordenar sus átomos de distinta forma manteniendo el mismo estado de agregación (sólido, líquido o gas). Esta propiedad se conoce como “alotropía” y cada uno de los ordenamientos posibles resultantes es una “forma alotrópica” de ese elemento o compuesto.

Las distintas formas alotrópicas se producen porque electrones de la última capa del elemento se pueden situar en distintos orbitales. Esto permite que se puedan formar distintos enlaces al compartir distinto número de electrones, lo que implica la formación de estructuras diferentes. De hecho, la palabra “alotropía” procede del griego y significa “otras formas”.

Algunos ejemplos de elementos con formas alotrópicas son:

- El oxígeno, puede formar moléculas con 2 (oxígeno molecular) o 3 átomos (ozono).
- El carbono, que en estado sólido puede adoptar muchas formas alotrópicas. Las más comunes son el diamante (red tridimensional) y el grafito (láminas). También puede formar nanoestructuras en forma de balón de fútbol (fullerenos), tubos diminutos (nanotubos de carbono), o monocapa de grafito (grafeno) con propiedades muy interesantes.
- El fósforo puede presentarse como fósforo rojo (P_4) y como fósforo blanco (P_4), la fórmula química es la misma, pero la estructura es completamente diferente, como sus propiedades.
- Azufre rómbico (azufre α), azufre monoclinico o prismático (o azufre β), azufre fundido (cristaliza en prismas en forma de agujas que son casi incoloras) y azufre plástico (azufre γ).
- Otros elementos con formas alotrópicas, principalmente en estado sólido, son el silicio y el hierro.

A pesar de estar formados por átomos del mismo elemento, cada forma alotrópica manifiesta propiedades que pueden ser muy diferentes. Por ejemplo, en el caso del carbono, el grafito conduce muy bien la electricidad y es de color negro, mientras que el diamante es transparente y es un aislante eléctrico.

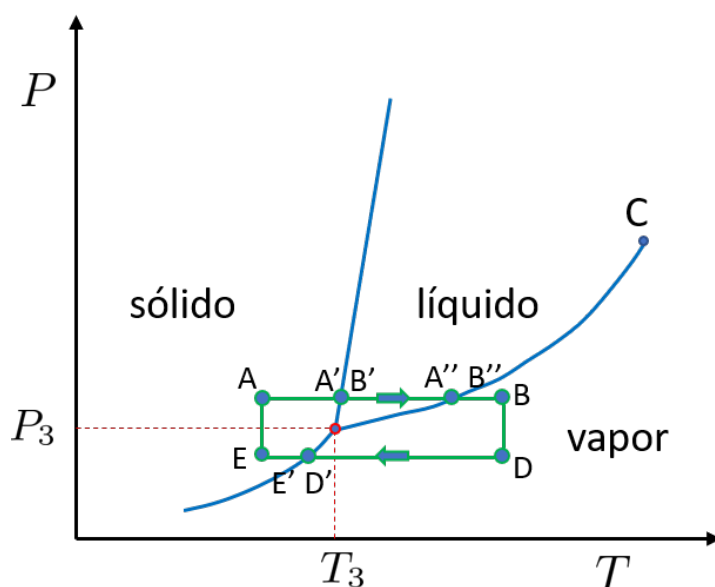


Figura 12.6: Diagrama de fases esquemático de un sistema monocomponente.

La transición entre dos formas alotrópicas es una transición de primer orden. Si llamamos α y β a las dos formas, la curva de coexistencia será

$$\frac{dP}{dT} = \frac{l_{\alpha\beta}}{T \Delta v_{\alpha\beta}} = \frac{l_{\alpha\beta}}{T (v_{\beta} - v_{\alpha})}, \quad (12.54)$$

donde $l_{\alpha\beta}$ es el calor latente molar de fusión, $\Delta v_{\alpha\beta}$ la variación de volumen molar en la transición $\alpha \rightarrow \beta$ y v_{β} , v_{α} los volúmenes molares de las fases β y α respectivamente.

Ahora que hemos terminado de estudiar los posibles equilibrios en este sistema de un sólo componente, fijémonos en ese punto tan especial del diagrama de fases (figura 12.6) que es el llamado punto triple: es una presión P_3 y temperatura T_3 a la que coexisten las tres fases del sistema. En este punto existe una relación muy interesante entre los calores de transformación entre las fases (l_f , l_v y l_s). Repito: en este punto coexisten las tres fases del sistema de un componente, luego no hay grados de libertad $L = c + 2 - f = 1 + 2 - 3 = 0$; no hay una curva de coexistencia, es un punto.

En la figura 12.6 hemos representado las curvas de coexistencia sólido-líquido (s-l), líquido-vapor (l-v) y sólido-vapor (s-v) de una sustancia pura para la cual se verifica que $v_l > v_s$. Las tres curvas de equilibrio se cortan en el punto triple; la curva de equilibrio (l-v) termina en el punto crítico.

A temperaturas superiores a la temperatura crítica, T_c , sólo existe la fase vapor. A temperaturas inferiores a la temperatura T_3 del punto triple no

existe líquido. A presiones superiores a la presión del punto triple, P_3 , vemos que podemos pasar por todas las fases del sistema: empezamos con el sólido a baja temperatura y, calentando a presión constante, vamos subiendo la T y pasamos a líquido y luego a vapor.

Vamos a intentar, como hemos dicho anteriormente, establecer una relación entre los calores latentes de transformación en el punto triple. Para ello vamos a recorrer el ciclo que se indica en la figura 12.6: partimos del punto A (un sólido) y calentamos el sistema a presión constante hasta llegar al punto B (vapor), hemos pasado por los puntos A'B' (se transforma el sólido en líquido) y por los puntos A''B'' (cambio de fase líquido-vapor); bajamos la presión a temperatura constante hasta llegar al punto D, ahora enfriamos a presión constante hasta llegar a E, pasando por la transformación D'E' (vapor-sólido), finalmente desde E aumentamos la presión a temperatura constante hasta llegar al punto de partida A. Calculemos la variación de energía interna en este ciclo, pues sabemos que ha de ser nula:

$$\begin{aligned}\Delta U_{\text{ciclo}} = 0 &= \Delta U_{AB} + \Delta U_{BD} + \Delta U_{DE} + \Delta U_{EA} = \\ &= \Delta U_{AA'} + \Delta U_{A'B'} + \Delta U_{B'A''} + \Delta U_{A''B''} + \Delta U_{B''B} + \\ &\quad + \Delta U_{BD} + \Delta U_{DD'} + \Delta U_{D'E'} + \Delta U_{E'E} + \Delta U_{EA} \quad (12.55)\end{aligned}$$

Los cambios de energía interna en las transformaciones de fase pueden calcularse de forma simple sumando calor y trabajo

$$\begin{aligned}\Delta U_{A'B'} &= +l_f - P_A(v_l - v_s), \\ \Delta U_{A''B''} &= +l_v - P_A(v_v - v_l), \\ \Delta U_{D'E'} &= -l_s - P_E(v_s - v_v).\end{aligned} \quad (12.56)$$

Si ahora acercamos nuestro ciclo tanto como podamos al punto triple, de tal forma que

$$\begin{aligned}P_A = P_B &\rightarrow P_3, \quad P_E = P_D \rightarrow P_3, \\ T_A = T_E &\rightarrow T_3, \quad T_B = T_D \rightarrow T_3,\end{aligned}$$

entonces todos los puntos tienden a ser el mismo punto, se acercan entre sí tanto como queramos, luego

$$\Delta U_{AA'} = \Delta U_{B'A''} = \Delta U_{B''B} = \Delta U_{BD} = \Delta U_{DD'} = \Delta U_{E'E} = \Delta U_{EA} \rightarrow 0,$$

y la ecuación 12.55 queda ahora

$$\begin{aligned}l_f - P_3(v_l - v_s) + l_v - P_3(v_v - v_l) - l_s - P_3(v_s - v_v) &= 0, \\ l_f + l_v - l_s - P_3(v_l - v_s + v_v - v_l + v_s - v_v),\end{aligned}$$

$$l_f + l_v - l_s = 0, \quad (12.57)$$

en el punto triple. Esto es válido para cualquier transición de fase de primer orden en el punto triple. Si, por ejemplo, se tratara del punto triple de una sustancia con coexistencia de tres estructuras cristalinas α , β y γ , también ha de cumplirse

$$l_{\alpha\beta} + l_{\beta\gamma} - l_{\gamma\alpha} = 0, \quad (12.58)$$

Una última puntualización: en los diagramas de fase que hemos presentado hasta este momento, siempre hemos dibujado la curva de coexistencia (s-v) con más pendiente que la curva (l-v). Vamos a ver que es una característica general pues, como sabemos

$$\begin{aligned} \left(\frac{dP}{dT}\right)_{l \rightarrow v} &= \frac{l_v}{T(v_v - v_l)} \approx \frac{l_v}{T v_v}, \\ \left(\frac{dP}{dT}\right)_{s \rightarrow v} &= \frac{l_s}{T(v_v - v_s)} \approx \frac{l_s}{T v_v}, \end{aligned}$$

entonces

$$\frac{\left(\frac{dP}{dT}\right)_{l \rightarrow v}}{\left(\frac{dP}{dT}\right)_{s \rightarrow v}} = \frac{l_v}{l_s} \quad (12.59)$$

y ya sabemos, ecuación 12.57, que $l_s = l_f + l_v$, luego $l_s > l_v$ y $\frac{l_v}{l_s} < 1$, por lo tanto

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{l \rightarrow v} < \left(\frac{dP}{dT}\right)_{s \rightarrow v}. \quad (12.60)$$

En efecto, es general este comportamiento (ver figura 12.7).

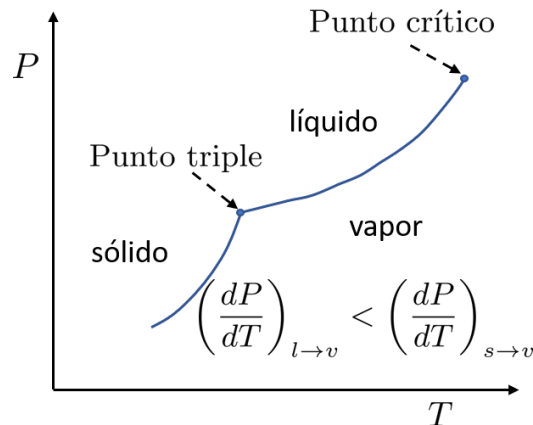


Figura 12.7: Comparación de las pendientes de las curvas de equilibrio (s-v) y (l-v).

12.6. Sistemas binarios

Estudiaremos ahora los diagramas de fase de sistemas binarios, sistemas con $c = 2$ componentes. Estos diagramas son cortes bidimensionales del diagrama de fases de L dimensiones (grados de libertad). Consideraremos, para efectuar los cortes, la presión como variable que hacemos constante. Cada diagrama corresponde a una presión particular. Es el caso más usado y extendido, sobre todo aquellos en que se trabaja en atmósfera abierta a la presión atmosférica.

Para un sistema binario $c = 2$ con lo cual, según la regla de las fases, $f = c + 2 - L = 4 - L$ el número máximo de fases es cuatro. El diagrama de fases tiene 3 dimensiones. Las variables a emplear serían (T, P, n_1, n_2) , pero como el sistema es cerrado $n_{total} = n_1 + n_2 = cte$, esto es, los números de moles no son independientes, basta con (T, P, n_1) , o mejor, dividiendo por el número de moles totales (T, P, x_1) , donde x_1 es la fracción molar del componente 1, luego $x_2 = 1 - x_1$ está determinada. Si cortamos este espacio tridimensional por un plano con presión P , tenemos un diagrama (T, x_1) de nuestro sistema a esa P , que nos indica la composición a cada temperatura (o a qué temperatura tendremos la composición querida). Cada diagrama del sistema binario corresponde a una presión P del sistema, que ha de ser indicada, lógicamente.

Para nuestro análisis vamos a distinguir dos casos generales con comportamientos diferentes: sistemas miscibles en todo el rango de concentraciones y sistemas parcialmente miscibles.

Las curvas de coexistencia para un sistema completamente miscible a una presión dada P tiene la forma mostrada en la figura 12.8. El diagrama muestra una representación de la temperatura T del sistema frente a la composición del mismo x_1 . Las temperaturas en los extremos, T_1^0 y T_2^0 son las temperaturas de transición de la fase α a la β para los componentes puros. Cuando $x_1 = 1 \rightarrow x_2 = 0$, tendremos únicamente componente 1 puro que, a la presión P , muestra el equilibrio entre las fases α y β a la temperatura T_1^0 . De la misma forma, si trabajamos sólo con el componente 2, $x_2 = 1 \rightarrow x_1 = 0$, el equilibrio entre las fases α y β se va a dar, a la presión P , cuando alcancemos la temperatura T_2^0 .

Si nos encontramos en un punto del diagrama como el indicado por el punto A en la figura 12.8, esto es, estamos a una presión P y una temperatura T_A , con una composición química x_A , podemos ver que estamos en una zona donde sólo tendremos una fase: la fase α . Las fracciones molares de los dos componentes del sistema son $x_1^\alpha = x_A$ y, evidentemente, $x_2^\alpha = 1 - x_A$.

Ahora vamos romper el equilibrio del sistema e ir bajando lentamente la temperatura. Bajamos un poco T , esperamos el equilibrio y vemos que

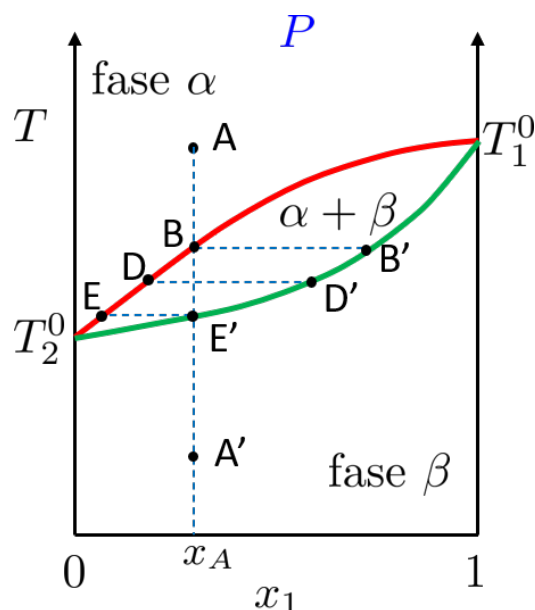


Figura 12.8: Diagrama de un sistema binario a presión P , muestra una trayectoria AA' bajando la temperatura.

sucede. La trayectoria que estamos siguiendo es la línea AB de la figura 12.8. Nada cambia mientras enfiamos el sistema por esta línea; la presión siempre es P y la composición es siempre la ya indicada $x_1^\alpha = x_A$ y $x_2^\alpha = 1 - x_A$, sólo hay fase α . Pero al llegar al punto B , temperatura T_B , alcanzamos un punto de equilibrio entre fases, comienza a aparecer la fase β . La curva superior (en rojo) nos indicará la evolución de la fase α , la fase existente en la parte superior. La línea inferior (en verde) nos indica la evolución de la fase β , la fase de la parte inferior del diagrama. En el punto B , temperatura T_B , tenemos fase α con la composición ya indicada y fase β con la composición $x_1^\beta = x_{B'}$ y $x_2^\beta = 1 - x_{B'}$.

Si seguimos bajando la temperatura y alcanzamos la temperatura T_D , estaremos completamente dentro de la zona de coexistencia $\alpha + \beta$. A esta temperatura T_D , presión P , nuestro sistema está compuesto por dos fases: la fase α con composición química $x_1^\alpha = x_D$ y $x_2^\alpha = 1 - x_D$, y una fase β de composición $x_1^\beta = x_{D'}$ y $x_2^\beta = 1 - x_{D'}$.

Bajamos más la temperatura llegando a T_E , la composición de las fases es: fase α con composición química $x_1^\alpha = x_E$ y $x_2^\alpha = 1 - x_E$, y una fase β de composición $x_1^\beta = x_{E'} = x_A$ y $x_2^\beta = 1 - x_A$. En este punto la composición de la fase β es la misma composición que la de partida para la fase α .

Ahora, por debajo de T_E ya sólo encontraremos fase β mientras el sistema se sigue enfriando hasta llegar al nuestro punto final A' . Sólo existe la fase

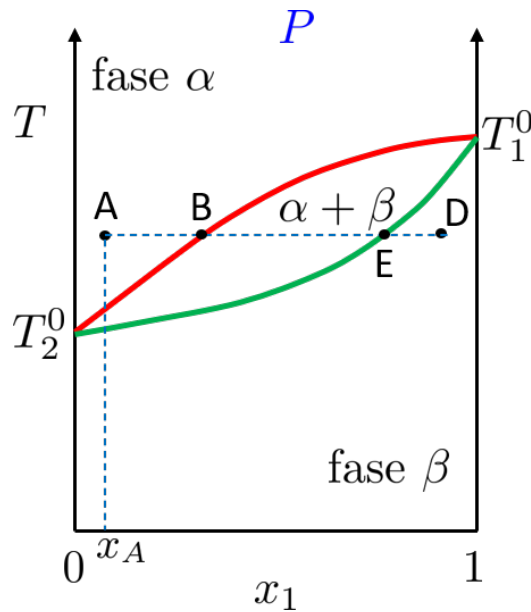


Figura 12.9: Diagrama de un sistema binario a presión P , muestra una trayectoria AD cambiando la composición a temperatura constante.

β , con la composición ya conocida de $x_1^\beta = x_A$ y $x_2^\beta = 1 - x_A$.

Todo el razonamiento anterior es idéntico a comenzar pensando que estamos en el punto A' (sólo fase β , de composición $x_1^\beta = x_A$ y $x_2^\beta = 1 - x_A$) y comenzamos a calentar el sistema. Recorreremos los pasos anteriores a la inversa y, entre las temperaturas T_E y T_B tendremos coexistencia de fases con las composiciones indicadas por las curvas: x_1^α creciendo desde $x_E \rightarrow x_A$ y x_1^β creciendo desde $x_A \rightarrow x_{B'}$. Por encima de T_B sólo fase α con la misma composición que la fase β inicial.

El mismo razonamiento que hemos hecho cambiando verticalmente la temperatura T del sistema a composición constante, también podemos hacerlo cambiando el estado de equilibrio al modificar la composición del sistema. Un ejemplo podemos verlo en la figura 12.9. Trabajemos a la temperatura constante T_A , a la presión P , y comencemos con nuestro sistema en equilibrio en la fase α con composición $x_1^\alpha = x_A$. Estamos en el punto A de la figura 12.9 y sólo puede haber fase α . Sin modificar la temperatura vamos a inyectar en el sistema componente 1 puro lentamente y esperar a que se restablezca el equilibrio. Vamos a recorrer la línea AD pues, cada vez que inyectamos componente 1 puro aumenta la fracción molar del componente 1.

Desde A hasta B no pasa nada, simplemente va aumentando la fracción molar del componente 1 en la fase α . Pero en el punto B aparece ya la fase β , la composición del sistema en el rango BE va a ser: $x_1^\alpha = x_B$ y $x_1^\beta = x_E$.

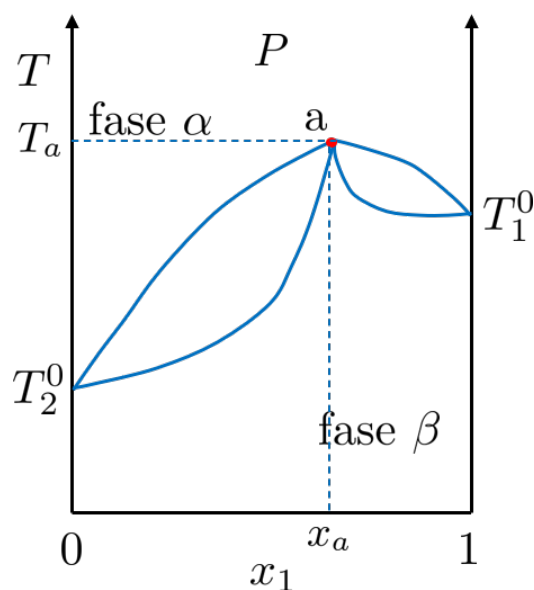


Figura 12.10: Curvas de coexistencia de un sistema binario presentando un punto azeotrópico. Este sistema binario es un azeótropo negativo.

Conforme vayamos añadiendo más componente 1 puro recorreremos el tramo final ED, donde simplemente va aumentando la fracción molar del componente 1 en la fase β , pues la fase α ha desaparecido.

Recordemos que cada gráfico es un corte a una cierta $P = \text{cte}$ del espacio de fases. Como estamos jugando con 2 componentes en 2 fases, $L = c + 2 - f = 2 + 2 - 2 = 2$: tenemos 2 grados de libertad. Son superficies de equilibrio que, con el corte a una presión determinada, convertimos en curvas de equilibrio.

Otro caso curioso que se presenta con relativa frecuencia es el caso de sistemas miscibles cuyas curvas de coexistencia presentan un máximo (o un mínimo) común. Este tipo de mezclas se denominan azeótropos. Lo hemos representado en la figura 12.10 como punto “a”. Este punto se denomina punto azeotrópico. En ese lugar del espacio de fases el sistema coexiste en dos fases de igual composición, comportándose como si se tratara de un sistema puro.

Como ejemplo de este tipo de sistemas podemos presentar el sistema binario ácido nítrico $\equiv 1$ y agua $\equiv 2$ ($\text{NO}_3\text{H} + \text{H}_2\text{O}$). Cuando se estudia el equilibrio líquido-vapor (dos fases, $f = 2$ y dos componentes, $c = 2$) de este sistema todo es normal pero, cuando la proporción en masa del componente 1 (NO_3H) es de 68,4%, el sistema hierve a 122°C y, sorprendentemente, la composición de la fase vapor es exactamente la misma que la fase líquida (el 68,4% del componente 1). Es el mismo comportamiento de un sistema puro:

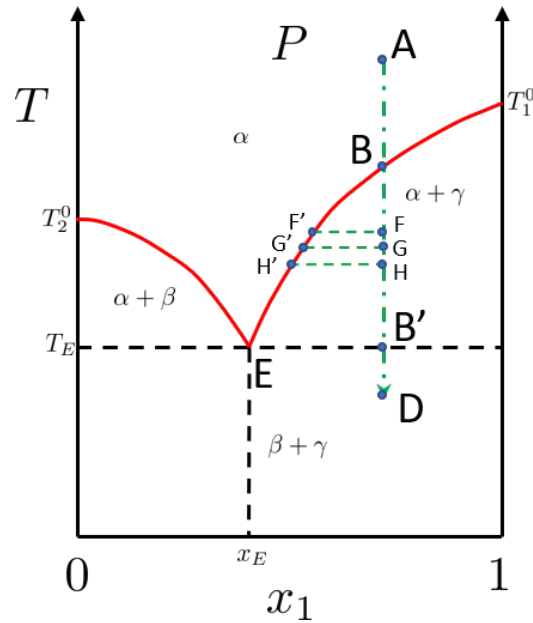


Figura 12.11: Diagrama de fases a presión constante de un sistema parcialmente miscible.

la misma composición en las dos fases.

Lo mismo sucede con el sistema binario etanol + agua cuando la proporción de etanol es del 95,57%, a la temperatura de 78,15°C. Pero, como vemos por la temperatura de ebullición, este sistema presenta un mínimo en el diagrama (T-x), es lo que se denomina un azeótropo positivo (presentaría un máximo en el diagrama (P-x)). Este comportamiento es característico de mezclas cuyos componentes difieren apreciablemente en el tamaño de la molécula, forma o polaridad. Los azeótropos negativos (P-x presenta un mínimo o T-x un máximo) son característicos de mezclas en la que un componente tiene carácter ácido y el otro básico, mezclas con un componente orgánico clorado y el otro oxigenado (éster/acetona) o en mezclas de agua y ácidos inorgánicos volátiles (H₂O/HCl).

Nos queda por estudiar el caso de los sistemas parcialmente miscibles. En este caso, las líneas de coexistencia son, en general, como las mostradas en la figura 12.11, aunque existen muchas posibles variaciones. Supongamos que estamos a la presión P del diagrama en el punto A ($T_A, x_1^\alpha = x_A$), sólo hay fase α con la composición indicada. Si vamos bajando la temperatura llegaremos al punto B: en ese punto la curva nos indica que aparece una fase γ , la fase α tiene composición $x_1^\alpha = x_B$, la curva en rojo, pero no aparece la curva de la nueva fase γ porque es el eje de ordenadas para $x_1^\gamma = 1$. Las

sustancias no son miscibles y en B tenemos fase α con composición $x_1^\alpha = x_B$ y fase γ que es la sustancia 1 pura, $x_1^\gamma = 1$. Si seguimos bajando la temperatura por los puntos F, G y H, la composición de la fase α va variando de la forma $x_1^\alpha = x_{F'}$, $x_1^\alpha = x_{G'}$ y $x_1^\alpha = x_{H'}$, se desliza por la línea de coexistencia disminuyendo x_1^α . En todos los casos la fase γ (componente 1 puro) sigue existiendo, sin mezclarse ($x_1^\gamma = 1$). Al llegar al punto B', llamado punto "eutéctico", con temperatura T_E , vemos que la composición de la fase α es $x_1^\alpha = x_E$, en equilibrio con la fase γ (componente 1 puro) y también con la fase β (componente 2 puro, pues aquí $x_1^\beta = 0 \rightarrow x_2^\beta = 1$). Por debajo de T_E sólo hay componentes puros que no se mezclan, tendremos las fases β y γ .

Repetimos: el punto E es el punto eutéctico; en él coexisten las tres fases: α (los dos componentes mezclados), β (componente 2 puro) y γ (componente 1 puro). Según la regla de las fases $L = c + 2 - f = 2 + 2 - 3 = 1$ grado de libertad, que es la presión P a la que hacemos el diagrama.

La figura 12.11 es típica de muchos equilibrios sólido-líquido. Las curvas de equilibrio (en rojo) son las curvas "liquidus", siendo T_1^0 y T_2^0 las temperaturas de fusión del componente 1 y 2 puros. La fase α corresponde a la fase líquida con los dos componentes mezclados que, al bajar la temperatura, precipitan al fondo del recipiente pero no se mezclan entre ellos en las fases sólidas. Nótese que el eutéctico corresponde al punto con mínima temperatura de fusión para la mezcla de los dos componentes.

La figura 12.12 corresponde al típico equilibrio (normalmente líquido-vapor) de sustancias parcialmente miscibles. A temperaturas altas tendremos la fase α que es una fase vapor con los dos componentes mezclados. Al bajar la temperatura, por concentraciones intermedias, vemos que aparece una fase líquida (depende por qué zona del diagrama bajemos para que aparezca la β o la γ): tendremos un equilibrio de una fase vapor con una composición determinada por la curva de coexistencia superior (verde) y una fase líquida (β o γ) con una composición dada por la curva inferior (azul o rojo). Al llegar a la temperatura del eutéctico tendremos el equilibrio entre las tres fases y, por debajo, sólo fases líquidas en equilibrio $\beta + \gamma$. Pero si bajamos por composiciones en los extremos izquierdo (o derecho) del diagrama pasaremos por zonas donde sólo tendremos fase β (o γ), esto es, una mezcla líquida de los dos componentes en equilibrio con el componente 2 puro (o componente 1 puro).

Para que podamos percibir la complejidad que puede darse en estos diagramas de sistemas binarios, en la figura 12.13 podemos ver el diagrama de fases del sistema Au-Ti a modo de ejemplo. Los sistemas ternarios se tratan de igual modo en gráficas tridimensionales y proyecciones del tipo de los diagramas triangulares (representaciones triangulares de Gibbs). Todo lo expuesto en esta sección es de gran importancia en la industria metalúrgica

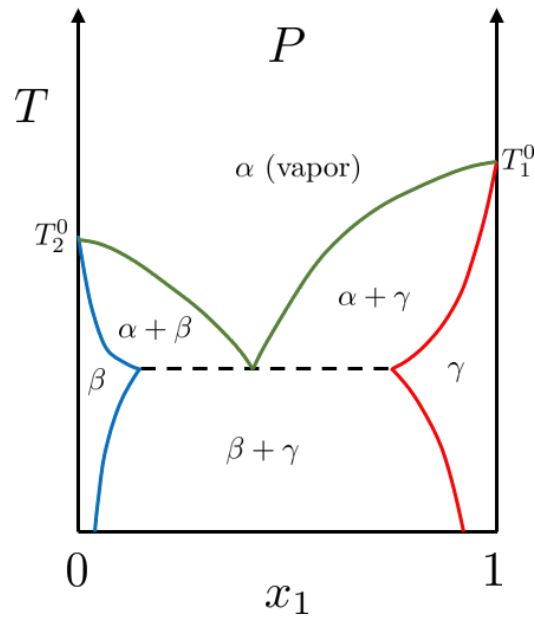


Figura 12.12: Diagrama de fases a presión constante para un sistema parcialmente miscible.

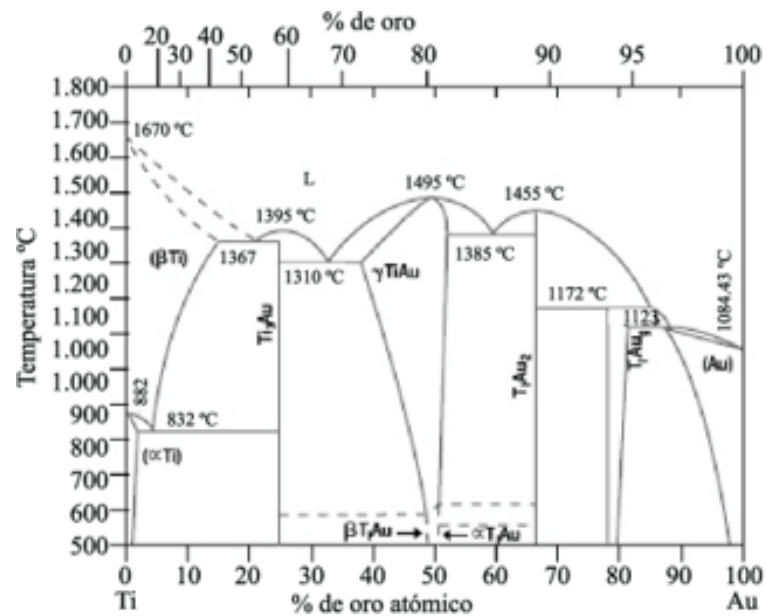


Figura 12.13: Diagrama de fases Au-Ti. La escala superior es el porcentaje en peso, la inferior el porcentaje en átomos.

y farmacéutica.

12.7. Transiciones de fase: Teoría de Landau y ruptura espontánea de la simetría

En dos artículos:

1. Landau L. D. Zh. Eksp. Teor. Fiz. 7 19 (1937); Landau L. Phys. Z. Sowjetunion 11 26 (1937),
2. Landau L. D. Zh. Eksp. Teor. Fiz. 7 627 (1937); Landau L. Phys. Z. Sowjetunion 11 545 (1937),

publicados, como se indica, en 1937, Landau construyó una base para la teoría general de transiciones de fase con un cambio de simetría. Esta teoría se ha convertido en una de las más fructíferas, en términos de su influencia, en el desarrollo de la física. El número de publicaciones dedicadas a su desarrollo y evidencias experimentales asciende a las decenas de miles. La teoría de transiciones de fase de Landau se aplica en cristalografía, biología, física de altas energías, teoría de campos, astrofísica y cosmología, por no mencionar la física estadística y muchas ramas de la física de la Materia Condensada. Se han otorgado cuatro premios Nobel por trabajos dedicados al desarrollo de la ideas de esta teoría.

Landau fue el primero en introducir un concepto de ruptura espontánea de la simetría, que se ha extendido ampliamente en física estadística y teoría de campos. A menudo, los autores que escriben sobre el concepto de la ruptura espontánea de la simetría en el vacío tienden a pensar que esta idea viene de una especie de tradición indefinida, pero esto es incorrecto: este concepto tiene una autoría claramente definida. Landau lo presentó muchos años antes de que comenzara a usarse en la teoría de campos y física de altas energías, teniendo en cuenta que la ruptura de la simetría es equivalente a la aparición de un orden de largo alcance en sistemas de muchas partículas.

Otra idea importante se formuló por primera vez durante el desarrollo de la teoría de las transiciones de fase de Landau: la idea de una descripción mesoscópica del medio ordenado. Landau se dio cuenta de que cuando un sistema se acerca a una transición de fase continua o a un punto crítico, la longitud de correlación crece y los detalles microscópicos dejan de ser importantes. Solo la simetría inicial y cómo cambia como resultado de la transición es importante. Todos los eventos significativos ocurren entre dos escalas de longitud: la distancia entre partículas y el tamaño de todo el sistema. La teoría pasa a ser universal: transiciones de fase de diferente naturaleza, que tienen las

mismas simetrías inicial y final, son isomorfas. Landau sugirió considerar la amplitud de la representación irreducible, emergente en la transición a partir del grupo de simetría inicial, como un parámetro de orden que mide la ruptura de simetría.

Cuantitativamente, la teoría de Landau se basó en una aproximación de campo autoconsistente. Se supuso que las fluctuaciones eran considerablemente pequeñas y podían despreciarse. Basado en esta aproximación, Landau formuló reglas de teoría de grupos que permiten la clasificación de las transiciones de fase de segundo orden posibles. Bajo estas reglas, el parámetro de orden en la fase ordenada crece continuamente a partir de cero, y el criterio para que la transición sea de primer orden es que algunas cantidades físicas ejecuten saltos en su magnitud. En el segundo de los citados documentos, Landau mostró que el orden en una dimensión de un cristal en medios bidimensionales y tridimensionales se rompe por fluctuaciones. Una declaración congruente con la anterior fue formulada por Peierls: Mediante fluctuaciones se produce la rotura espontánea de la simetría en sistemas bidimensionales con orden de largo alcance.

Vamos a dar una idea del desarrollo general de la teoría fenomenológica de Landau sobre las transiciones de fase mediante un ejemplo clásico: supongamos un líquido (por ejemplo agua líquida) en equilibrio con su vapor. Se trata de un sistema con dos fases en equilibrio. Si aumentamos la temperatura y variamos la presión podemos seguir encontrando puntos de equilibrio de este sistema con dos fases; estamos siguiendo la línea de equilibrio líquido-vapor que se ve en la figura 12.7. Pero, como vemos en dicha figura, llega un momento en que desaparecen las dos fases: por encima de una temperatura (la temperatura crítica), no es posible la coexistencia de dos fases. El pensamiento fenomenológico de Landau es el siguiente: conforme avanzamos por la línea de coexistencia de las dos fases aumentando la temperatura podemos pensar que nuestro sistema está, de alguna manera, desordenado; llegamos al punto crítico y, a partir de aquí, ya no hay manera de diferenciar las dos fases: son la misma. El sistema es más simétrico, más ordenado. Esta transición con un punto crítico es una transición crítica, de segundo orden. No hay variación brusca ni salto alguno en los valores de muchas magnitudes del sistema (energías y sus primeras derivadas, como volumen, entropía o potencial químico), salto que existía en las transiciones de fase de primer orden. Como vemos, el pensamiento de Landau se centra en que se trata de transiciones que se efectúa de manera continua y progresiva; se pasa de una cierta asimetría en el sistema a una simetría completa (no hay diferencia entre fases). Si la transformación preferimos pensarla en sentido contrario (bajando la temperatura), pasaremos de la simetría a la asimetría. Es en este sentido que se puede comentar la frase “ruptura espontánea de la

simetría”.

En el párrafo anterior aparece una idea clave en esta teoría: el paso de una situación no simétrica a otra simétrica, de una situación no ordenada a otra ordenada. Han de entenderse los términos “estado simétrico y asimétrico” en un sentido amplio: estado menos simétrico (menos ordenado) y situación más simétrica (más ordenada). Se hace necesaria la definición de un **parámetro de orden** para poder medir tales situaciones, de esta forma podremos describir la transición matemáticamente. Por ejemplo, podemos definir un parámetro de orden η que valga cero en la fase más simétrica, pero que se desvía de ese valor (positiva o negativamente) en el otro estado menos simétrico cuando hay dos fases en coexistencia. La definición de este parámetro de orden (o su elección) dependen de la transformación crítica que estamos estudiando. Si estamos trabajando con transiciones de fase ligadas al ordenamiento de los átomos de un sólido, η estará ligada a la disposición de los átomos en un cristal. Si estudiamos transiciones ligadas a desplazamiento de átomos, entonces η estará ligado a la medida del desplazamiento atómico respecto a sus posiciones de equilibrio. En un sistema magnético podría ser la susceptibilidad magnética el parámetro de orden. En general, puede ser simple o complicado encontrar el parámetro orden adecuado para nuestro caso, pero no olvidemos que se trata de una teoría fenomenológica y, por tanto, esta complicación puede suceder.

Si empleamos en cierto estudio el potencial termodinámico arbitrario Φ , y hemos definido ya nuestro parámetro de orden η , entonces $\Phi \equiv \Phi(T, P, \eta)$. Tengamos en cuenta que, de alguna manera, la variable η no es equivalente a las otras dos; tanto la presión como la temperatura pueden ser fijadas por el experimentador, mientras que el parámetro de orden η no puede ser fijado, sólo puede ser calculado a partir de la condición de equilibrio, esto es, Φ ha de ser un mínimo.

La continuidad en la variación del estado del sistema en un cambio de fase de segunda especie encuentra su expresión matemática en el hecho de que, cerca del punto de transición, el parámetro de orden toma valores tan pequeños como queramos: recordemos el convenio establecido en su definición de que su valor nulo corresponde al estado simétrico. Considerando un entorno del punto de transición podemos desarrollar el valor del potencial termodinámico en potencias de η , obteniendo

$$\Phi(T, P, \eta) = \Phi_0 + \alpha\eta + A\eta^2 + B\eta^3 + C\eta^4 + \dots, \quad (12.61)$$

donde los coeficientes α , A , B , C son funciones de T y P .

Hay que decir, sin embargo, que la posibilidad de este desarrollo no es, en modo alguno, evidente a priori. Además, dado que un punto de transición de

segunda especie ha de ser un punto singular para el potencial termodinámico, cabe esperar que este desarrollo no se pueda efectuar hasta términos de un orden cualquiera y que los coeficientes presenten singularidades al ser funciones de T y P . Estudiar el tipo y carácter de la singularidad del potencial termodinámico en el punto de transición resulta muy difícil y no se ha realizado hasta el momento. La teoría que estamos exponiendo se basa en la hipótesis de que la existencia de una singularidad no se manifiesta en los términos del desarrollo anterior. Este es el punto más débil de la teoría y, antes de que se termine su desarrollo completo, es difícil decir cuáles de los resultados obtenidos exigen modificación y en qué medida.

Sigamos adelante y consideremos cierta y posible la expresión 12.61. Como el potencial ha de tener un mínimo en el punto crítico

$$\left(\frac{\partial \Phi(T, P, \eta)}{\partial \eta} \right)_c = 0 = \alpha + 2A \eta_c + 3B \eta_c^2 + 4C \eta_c^3 + \dots, \quad (12.62)$$

pero entonces, como en ese punto $\eta_c = 0$ (sólo una fase, estamos en la fase simétrica), vemos que ha de ser $\alpha = 0$. El mínimo exige

$$\left(\frac{\partial^2 \Phi(T, P, \eta)}{\partial \eta^2} \right)_c = 2A + 6B \eta_c + 12C \eta_c^2 \geq 0, \quad (12.63)$$

Esto indica que, a partir del punto de transición, la función $A(T, P) \geq 0$.

El desarrollo de esta teoría se basa, a partir de este momento, en ejemplos de su aplicación a situaciones concretas. De todas formas, me parece claro que no es propio de un estudio elemental correspondiente a este curso el explicar de forma exhaustiva este tipo de teorías. Todo se basa en la suposición de que el desarrollo de la ecuación 12.61 puede ser correcto, pero la termodinámica no nos lleva a este resultado. Se trata, por tanto, de una teoría fenomenológica que se justifica por sus resultados. Esto es muy diferente del tratamiento que le dimos a las transiciones de primer orden, con ecuaciones rigurosas dentro del ámbito termodinámico. Dejaremos planteada la teoría y el lector podrá continuar su estudio en cursos posteriores.