

Termodinámica

Víctor Romero Rochín

3 de abril de 2014

1. Introducción

La termodinámica es la disciplina que estudia las transformaciones de la energía, reversibles e irreversibles, en forma de calor y trabajo de los sistemas macroscópicos. Las primeras preguntas son ¿qué es un sistema macroscópico? ¿qué es la energía? ¿qué es el calor? ¿qué es el trabajo? ¿qué es la irreversibilidad? Parte del estudio de esta materia consiste en ir afinando esos conceptos poco a poco. Como en todo inicio de una nueva disciplina tenemos que partir basándonos en algunos conceptos algo vagos, pero que al desarrollar las consecuencias de estos - de manera inevitable en forma algo circular - llegaremos finalmente a enunciados claros y precisos. Una vez que los fundamentos teóricos han sido completamente especificados y entendidos con cierta profundidad, verificaremos entonces que forman un todo consistente consigo mismo.

La termodinámica se originó durante el siglo XIX y es consecuencia de la Revolución Industrial (y viceversa?). Es un conjunto de leyes y conceptos que tienen una aplicabilidad *universal* en la descripción del comportamiento de los sistemas macroscópicos. Ahora sabemos que el origen de dichas leyes, así como sus regularidades, provienen del hecho de que la materia está constituida por átomos y moléculas. Entendemos, por un lado, que la validez de la termodinámica es consecuencia de las leyes de la mecánica cuántica y/o clásica que rigen la dinámica de los átomos y las moléculas, y por el otro, sabemos que su aplicabilidad reside en el hecho de que la materia usualmente se presenta en agregados de un número enorme de átomos. Por ejemplo, en un vaso con 15 ml de agua, existen del orden de 10^{23} moléculas de agua.

En este curso, con excepción de la introducción del concepto de *energía*, no tomaremos el punto de vista “microscópico” sino que estudiaremos los conceptos termodinámicos basándonos en *hechos experimentales* y en *observaciones empíricas*. La disciplina que se apega al punto de vista microscópico se llama *física estadística* y su estudio, basado en otras hipótesis, nos permite deducir las leyes de la termodinámica tomando en cuenta que los átomos y moléculas obedecen la mecánica cuántica y/o clásica. Por supuesto que en este curso no ignoraremos este hecho fundamental, sin embargo, argüiremos que las leyes de la termodinámica al ser validadas por la observación experimental le dan su carácter universal.

Sistemas macroscópicos. Una primera definición imprecisa: un cuerpo macroscópico está constituido por un número enorme de átomos y moléculas. La imprecisión del concepto radica en especificar cuántos átomos y moléculas se necesitan para considerar a un cuerpo como macroscópico. Así, todo lo que llamamos gases, sólidos y líquidos, digamos, el aire, un pedazo de gis, el agua, una resistencia eléctrica, un árbol, y esencialmente todo lo que puede ser percibido por nuestros sentidos, son sistemas macroscópicos. Se usa, como número típico de átomos en un cuerpo macroscópico, el Número de Avogadro $N_0 \approx 6,022 \times 10^{23}$, también llamado *un mol*¹; sin embargo, sistemas tan “pequeños” con tan sólo 10^6 átomos o moléculas muestran ya las regularidades de un mol de la misma sustancia.

Sistemas y estados de los sistemas. Desde el punto de vista de la mecánica clásica, el sistema lo constituyen las partículas presentes, sus masas y las fuerzas que actúan sobre y entre ellas (técnicamente, el sistema queda completamente especificado por el Hamiltoniano o la Lagrangiana²). El estado de este sistema, y de cualquier sistema clásico, está dado por el valor de todas las posiciones y todos los momentos de las partículas en un instante o tiempo dado. La relevancia del *estado* en un instante dado es que, si lo conocemos, sabemos *todo* sobre el sistema en ese instante. Sin embargo, si tomamos en cuenta que un cuerpo macroscópico tiene del orden de 10^{23} moléculas, es evidente que resulta impracticable calcular y/o especificar tal número de variables. Para los *sistemas macroscópicos* la experiencia nos enseña que sólo necesitamos unas cuantas variables *macroscópicas* o *termodinámicas* para describir su *estado*, y que tales variables, como la temperatura, presión y entropía, entre otras, sólo son relevantes si el cuerpo es macroscópico. Es importante señalar que al no conocer todas las variables, tampoco seremos capaces de saber *todo* lo que podríamos conocer del sistema.

La pregunta entonces es ¿qué quisieramos describir del comportamiento de un sistema macroscópico? Tomemos como ejemplo una cierta cantidad de agua en una recipiente: si la dejamos sin perturbar, el agua adquiere la temperatura del medio ambiente; si la ponemos al fuego se calienta, se puede evaporar y/o puede usarse para calentar otros objetos. Con el vapor del agua podemos generar *presión* y mover algún mecanismo como un pistón y realizar algún *trabajo*. Si metemos el agua a un refrigerador se puede congelar y puede a su vez usarse para enfriar otros objetos, etc. ... si le ponemos ciertas sustancias químicas como P, N, O, C, H, entre otras, y lo dejamos bajo cierta temperatura por un tiempo muy, muy largo, puede “generar” vida! ... Y así podemos imaginarnos una gran cantidad de posibilidades y transformaciones no sólo con el agua sino con cualquier sustancia. El punto es: ¿cómo ocurren tales transformaciones? ¿por qué ocurren? ¿qué transformaciones son posibles y cuáles no?

De una manera muy general y ambiciosa, la termodinámica pretende describir esas transformaciones (o evolución) de los sistemas macroscópicos. En general, ese es un pro-

¹En una cantidad de masa en gramos igual a la masa atómica de un átomo o molécula, existe un mol de esas partículas. Por ejemplo, la masa atómica del carbono es 12, esto nos dice que en 12 gramos de esa sustancia hay un mol de átomos de carbono.

²Esto se puede ver en cualquier texto de mecánica clásica.

grama muy difícil para una transformación arbitraria. Sin embargo, la descripción de una transformación es particularmente sencilla si ocurre entre *estados de equilibrio termodinámico*; esto es, si el estado inicial y el estado final del sistema, ante una transformación, son estados de equilibrio termodinámico.

Estados de equilibrio termodinámico. Es un *hecho experimental* que si dejamos de perturbar de manera externa a un sistema y esperamos un tiempo suficientemente largo, sus variables macroscópicas dejarán de variar en el tiempo ... si dejamos un vaso con agua caliente a la intemperie se enfría hasta que adquiere la temperatura del medio ambiente ... si echamos una gota de tinta en agua, se difunde hasta que se obtiene una mezcla uniforme ... y así tenemos infinidad de ejemplos.

Consideraremos, entonces, que un estado de equilibrio de un sistema macroscópico es tal que sus propiedades o variables no varían en el tiempo, siempre y cuando las *condiciones externas* permanezcan constantes. De manera alternativa podemos decir que en el equilibrio termodinámico todos los flujos, de materia, calor, eléctricos, etc, son cero. Es importante señalar que no siempre es evidente determinar si un sistema está en un estado de equilibrio termodinámico o no. Discutiremos este punto una y otra vez durante el curso e iremos precisando con mucho cuidado el concepto de estado de equilibrio termodinámico. El que un sistema *relaje* a un estado de equilibrio termodinámico es un ejemplo de lo que llamamos *procesos irreversibles*. Como discutiremos con detalle, la termodinámica, y en especial la Segunda Ley, se basan en el hecho observacional que los cuerpos macroscópicos muestran el fenómeno de la irreversibilidad, en contraste con las teorías fundamentales como la mecánica cuántica y/o clásica que establecen que todos los procesos pueden ser reversibles.

En una forma más puntual, podemos afirmar que en su uso técnico la termodinámica es el estudio de las transformaciones de los sistemas macroscópicos entre estados iniciales y finales de equilibrio. Recalcamos que los estados intermedios de la transformación pueden o no ser de equilibrio.

Por supuesto que existen muchos ejemplos de procesos importantes de los cuerpos macroscópicos que no son de equilibrio. Por ejemplo, la *conducción* del calor o la electricidad y los *flujos* de materia y radiación, entre otros, no están propiamente descritos por la termodinámica. No lo están porque no tenemos las reglas o leyes generales para estudiarlos, aunque sí hemos aprendido mucho al respecto. Esos procesos son llamados fenómenos de transporte y son estudiados por la hidrodinámica, la electrodinámica y otras disciplinas que consideran la dinámica del sistema de manera explícita. Sin embargo, todas esas disciplinas usan como base a la termodinámica. Al final del curso tocaremos brevemente algunos aspectos de los fenómenos de transporte.

Resumen. Desde el punto de vista del curso, lo primero que queremos entender es:

- Cómo “definimos” a los sistemas macroscópicos.
- Cómo describimos los estados de los sistemas. Esto es, cuáles son las variables que los describen. En este apartado, introduciremos primero el concepto de la energía y luego los conceptos de presión, volumen y temperatura.

- Qué es el equilibrio termodinámico.
- Cómo describimos las transformaciones entre los estados de equilibrio. En esta parte desarrollaremos los conceptos de trabajo y de calor e introduciremos la Primera Ley de la Termodinámica.
- Cuáles transformaciones son permitidas y cuáles son irreversibles. Los conceptos fundamentales en esta sección son la entropía y la Segunda Ley de la Termodinámica.

2. Energía

En contraste con otros cursos de termodinámica en los que se inicia con descripciones fenomenológicas sobre la temperatura y otras variables como la presión y el volumen, y en los que se recurre a la intuición de la vida diaria, aquí iniciaremos con especificar el concepto de la energía. Para hacerlo, de manera muy diferente y única con respecto al resto del curso, apelaremos al hecho de que la materia está constituida por átomos y moléculas.

La energía es una propiedad que podemos adjudicarle al estado de cualquier sistema, macroscópico o no. Es decir, existe una expresión o *fórmula* en términos de las variables del estado de un sistema tal que podemos calcularla y medirla. Por ejemplo, para un fluido la energía es igual a la suma de las energías cinética y potencial de todas las partículas (átomos o moléculas) que componen a dicho fluido. Si ahora suponemos que las partículas están cargadas eléctricamente y que campos magnéticos y eléctricos están presentes, el sistema será ahora el fluido más el campo electromagnético: a la energía del fluido le tenemos que añadir no sólo la energía del campo electromagnético, sino además la energía de interacción entre los anteriores. Existen expresiones para tales energías que han sido deducidas dentro de la teoría del electromagnetismo. Y así podemos ir considerando casos más complicados, por ejemplo, si pusiéramos en contacto al fluido con otra sustancia con la que pudiera reaccionar químicamente. De nuevo, el sistema se agrandaría e incluiría a la nueva sustancia, y una vez más, podríamos calcular la energía presente; en particular, tendríamos que usar la teoría de la mecánica cuántica para describir a la reacción química.

Lo relevante a notar es que una vez que tomamos en cuenta a *todas* las partes involucradas que interactúan entre sí y que por lo tanto, conforman a lo que llamamos “el sistema”, podemos calcular su energía. Esta cantidad es fundamental porque, no importando como se distribuya o transfiera entre las distintas partes del sistema, su valor permanece constante. Dicho de otra manera, en un instante esta cantidad puede estar parcialmente localizada en alguna de las partes del sistema, para luego conducirse a otra; decimos que la energía se transformó, pero su suma total permaneció constante. En el ejemplo del párrafo anterior, ejemplificamos que la energía puede transformarse de energía cinética de los átomos a energía química por la reacción, y en el proceso parte convertirse en energía electromagnética al irradiar luz. Sin embargo, la suma total de la energía es una constante. Esto implica que si en un instante dado hiciéramos la suma de las energías y no diera igual al total, podríamos afirmar sin duda alguna que existe otro cuerpo o sistema que se está “llevando” la energía y que no lo tomamos en cuenta como parte del “todo”. Es decir, estamos afirmando que la energía no puede crearse ni destruirse.

En la teoría de la termodinámica es común realizar una separación entre el sistema bajo estudio y el resto de los sistemas que interactúan con él. A estos últimos les llamamos “los alrededores”. Por ejemplo, un fluido en un recipiente en contacto con la atmósfera puede separarse, como “sistema” al fluido y al recipiente y a la atmósfera como los “alrededores”. El enunciado fundamental es que la energía del sistema más la de los alrededores se mantiene constante bajo cualquier interacción o transformación que ocurra entre ellos.

De lo anterior se sigue que si el cuerpo *no* intercambia energía con sus alrededores, entonces la energía de dicho cuerpo permanece constante. Si el cuerpo se encuentra en reposo relativo al marco de referencia del laboratorio, llamaremos a esa energía la “energía interna” del sistema. Si el cuerpo se mueve con respecto al marco de referencia escogido, tendremos que añadirle la energía cinética de dicho movimiento.

Los enunciados anteriores son una forma de describir la llamada Ley de la Conservación de la Energía. El que se cumpla es una observación experimental y empírica. Es de destacarse que todas nuestras teorías fundamentales están diseñadas para que se obedezca y no al revés.³ No tiene una explicación más profunda. Como veremos más adelante, la Primera Ley de la Termodinámica no es mas que un enunciado alternativo de la Ley de la Conservación de la Energía para sistemas macroscópicos.

La conclusión es que todos los cuerpos, incluidos los campos como los electromagnéticos, poseen una energía interna claramente especificada, de modo que cuando dos o más sistemas interactúan entre ellos, existe una transferencia de dicha cantidad tal que la suma total permanece constante.

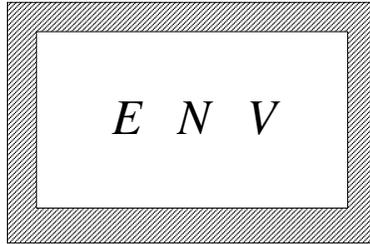
Más adelante, cuando hayamos desarrollado con más profundidad los conceptos termodinámicos, argüiremos que podemos hablar de una manera más fenomenológica del concepto de la energía sin recurrir al hecho de que la materia está constituida por átomos y moléculas. Hemos procedido de la forma presentada para evitar vaguedades y porque la energía es un concepto universal y no exclusivo de la termodinámica. Cabe recalcar que históricamente el desarrollo de la termodinámica fue la que resaltó la importancia de la energía y su ley de conservación.

³Las teorías a las hacemos referencia son las que tratan a las fuerzas fundamentales de la Naturaleza, a saber, la electromagnética, la débil, la fuerte y la gravitacional, incluida la Mecánica Clásica como una teoría límite. Existen situaciones teóricas dentro de la Teoría de la Relatividad General donde no se cumple dicha ley. En esos casos, la teoría de la termodinámica no puede ser aplicada.

3. Sistema Cerrado ó Aislado

Por simplicidad, consideremos como sistema a un fluido de una sustancia química pura, como sería un gas de argón o de hidrógeno, por ejemplo.

SISTEMA CERRADO



paredes aislantes \Leftrightarrow No permiten transferencia de energía
no mecánica ("calor")
paredes rígidas $\Leftrightarrow V = \text{constante}$
paredes impermeables $\Leftrightarrow N = \text{constante}$
 $\Rightarrow E = \text{constante}$

Figura 1: Sistema cerrado ó aislado

Definimos a un sistema como *cerrado* o *aislado* a aquel que se encuentra contenido en un recipiente cuyas paredes son *aislantes*, *rígidas* e *impermeables*.

- La connotación de paredes “rígidas” es un tanto obvia en el sentido que es una afirmación de que el volumen permanece constante, $V = \text{constante}$. Cabe mencionar en este momento que llamamos o consideramos al volumen como la *condición externa*. En la siguiente sección quedará más claro el por qué.

- Las paredes “impermeables” nos dicen que la materia, el fluido en este caso, no puede entrar ni salir del recipiente. Desde un punto de vista más macroscópico diríamos que la *masa* M del fluido permanece constante. Sin embargo, si consideramos que la masa de un átomo o molécula del fluido es m , entonces el número de partículas es simplemente $N = M/m$; en otras palabras, paredes impermeables es equivalente a decir $N = \text{constante}$.

- El que las paredes sean “aislantes” es que impiden la entrada y salida de energía por cualquier *otro* medio; por ejemplo, no permiten el paso de radiación electromagnética, ni son afectadas si les acercáramos fuego, u ocurriera cualquier proceso fuera de ellas.

“Nada” entraría al sistema. Como se verá más adelante, la propiedad “aislante” se refiere a impedir la transferencia de energía en forma de “calor”... que no hemos especificado todavía qué es.

Es importante recalcar que tales propiedades de las paredes son, por supuesto, una *idealización*. Lo son porque cualquier pared está compuesta de materia y es, en sí misma, un sistema termodinámico también. La idealización puede realizarse en el laboratorio por un tiempo suficientemente largo. Así, si suponemos al fluido como agua y lo alojamos en un “termo” (*thermos* en inglés), ese funciona como un sistema cerrado por un tiempo. El truco del termo es que es una botella de vidrio con tapa, con un buen espacio *casi* al vacío entre la botella y las paredes exteriores. Es el “vacío” el que no conduce el calor y aísla; el “casi” es porque tal vacío no es perfecto, esto sin mencionar la tapa del recipiente.

Como discutimos en la sección anterior, en este caso la energía es igual a la suma de las energías cinética y potencial de todas las partículas (átomos o moléculas) que componen al fluido. Como el sistema no intercambia energía con sus alrededores de ninguna manera, que en este caso es lo que está “afuera” del recipiente, se sigue que la energía del fluido permanece constante. Es decir, las tres propiedades supuestas de las paredes, aislantes, rígidas e impermeables, implican que durante cualquier proceso o transformación que sufra el sistema, la energía permanece constante, $E = \text{constante}$.

Estado del sistema. Afirmamos ahora que el estado termodinámico del sistema está descrito por esas tres variables constantes, E , N y V ... Nos debemos preguntar ¿por qué tan sólo esas variables E , V y N ? ¿son independientes o no? Primero, debido a que es un fluido simple, por el momento hemos ignorado sus propiedades eléctricas o magnéticas y esto simplifica su descripción. Segundo, es claro que las propiedades E , V y N son medibles y caracterizan, al menos parcialmente, al sistema cerrado. Sin embargo, en general, no son independientes ni son todas las variables. El que no sean independientes es obvio, tan sólo pensemos que si comprimimos al sistema manteniendo fijo N , es decir, reduciendo su volumen V , es de esperarse que la energía E cambiará. Más adelante advertiremos que existe una propiedad adicional, la entropía, que nos permitirá describir completamente al estado del sistema junto con las tres variables E , V y N . Por el momento, diremos que el *estado* del sistema está caracterizado por los valores de la energía E , del volumen V que ocupa, y por el número de partículas N que lo componen, suponiendo que sus propiedades eléctricas y magnéticas pueden ser despreciadas.

Proceso o transformación. Por medio de un *proceso* podemos cambiar las variables E , V y N . Por ejemplo, moviendo las paredes desde afuera cambiamos V (i.e. comprimiendo o expandiendo); haciéndole “agujeritos” o poros a las paredes podemos cambiar N . Como veremos después, si sólo cambiamos N o V , la energía cambiará, en general, mientras que si cambiamos las dos podemos conseguir que la energía no cambie. Por otro lado, si ahora reemplazamos el material de las paredes por unas que sean buenas conductoras de “calor” podemos cambiar E , sin necesariamente modificar N o V . En conclusión, si las paredes, por cualquier proceso, pierden o cambian alguna de sus propiedades, aislante o rígidas o impermeables, entonces el sistema ya *no* es cerrado y en tal caso decimos que el sistema interactúa o está en contacto con sus alrededores, y por lo tanto, en general,

ocurrirá un intercambio de energía entre el sistema y sus alrededores. Debido a que las “paredes” también son un sistema termodinámico en sí, es evidente que no siempre es fácil hacer la diferenciación entre “sistema” y “alrededores”. El problema físico particular que estamos discutiendo es el que nos permitirá hacer tal distinción. Por el momento, para fijar ideas, aceptemos que podemos usar paredes que tienen esas propiedades. Diremos que si una pared permite el cambio del volumen es *no rígida*, si permite el intercambio de materia es *permeable*, y si permite el transferencia de energía por medios no mecánicos es *diatérmica*. Más adelante discutiremos con sumo detalle estas propiedades.

Notamos también que las propiedades E , V y N no nos dicen que el sistema está en equilibrio. Es decir, mantienen su valor esté o no el sistema en equilibrio. Sin embargo, supongamos que el sistema ha sido dejado sin perturbar por un tiempo suficientemente largo tal que ya se encuentra en un estado de equilibrio termodinámico. Entonces, un proceso o una transformación arbitraria es cualquier interacción del sistema con sus alrededores tal que modifique el estado del sistema, es decir, que cambie al menos alguna de sus propiedades E , V o N , de un valor (E_1, V_1, N_1) a otro (E_2, V_2, N_2) . Nuestro propósito es entender y describir el proceso cuando los estados iniciales y finales sean de equilibrio termodinámico.

PROCESO ó TRANSFORMACION

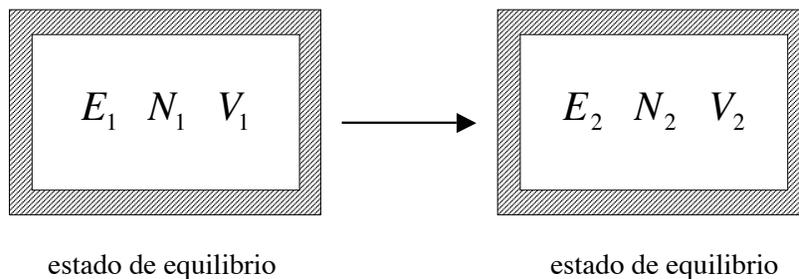


Figura 2: Proceso ó transformación

La suposición importante es que valores dados de E , V y N (ignorando propiedades eléctricas y magnéticas) determinan de manera *única* el estado termodinámico del sistema.

4. Presión

Consideremos un fluido en un recipiente cerrado con E , V y N constantes y, por simplicidad, despreciemos el efecto de la aceleración gravitacional. Supongamos que el fluido ya alcanzó el estado de equilibrio termodinámico. Es decir, no existe ningún flujo dentro del seno del fluido, que también equivale a decir que la velocidad del fluido en todo punto dentro del recipiente es cero. Desde un punto de vista puramente mecánico el estado de equilibrio del fluido implica que el sistema es homogéneo e isotrópico, de tal manera que la densidad $\rho = N/V$ es la misma en cualquier punto del fluido y, como mencionamos, no tiene movimiento o flujo alguno. Esto implica que cualquier punto, o región diferencial del fluido entre \vec{r} y $\vec{r} + d\vec{r}$, tiene fuerza total cero. Vea la Figura 3. Por lo tanto, si consideramos al punto del fluido como un “cubito” diferencial, concluimos que las fuerzas que el resto del fluido ejerce en cada cara del cubito son iguales en magnitud, difiriendo solamente en dirección. Por lo tanto, la presión, definida como la fuerza ejercida por unidad de área que el resto del fluido hace sobre cualquier elemento de volumen, es constante:

$$p = \frac{\Delta F}{\Delta A} = \text{constante} \quad (1)$$

donde ΔF es la fuerza que el fluido ejerce sobre cada cara y ΔA es el área de cada cara, vea la Figura 3. Como indicaremos abajo, las “deltas” Δ anteriores deben entenderse en el límite infinitesimal.

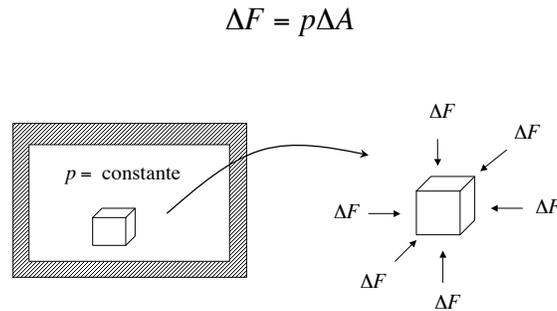


Figura 3: La presión no depende de la forma del recipiente

Decimos entonces que el fluido se encuentra en *equilibrio mecánico* cuando la presión p es constante con el mismo valor en todo el fluido (Ley de Pascal).⁴

⁴En un sólido debemos referirnos al tensor de esfuerzos $\tilde{\sigma}$ en lugar de la presión; esto es, la fuerza que

Una consecuencia de la Ley de Pascal es que la presión es independiente de la forma del recipiente que contiene al fluido (siempre y cuando el fluido y el recipiente sean macroscópicos). Un posterior resultado es, entonces, que presión que el fluido ejerce sobre las paredes del recipiente es también p , el mismo valor que en el seno del fluido. Por lo tanto, si las paredes son rígidas, esto significa que las paredes deben ejercer la misma fuerza, por unidad de área, pero en sentido contrario al que ejerce el fluido.⁵

Es importante hacer mención que el valor de la presión depende de las cantidades E , V y N del fluido; si estas cambian, también cambiará la presión. Esto lo expresamos como $p = p(E, N, V)$. Debido que (E, N, V) especifican de manera única al estado del sistema, concluimos que también p sólo tiene un valor para ese estado, es decir, $p(E, V, N)$ es una función simplemente valuada de (E, V, N) .

el resto del cuerpo sólido ejerce sobre una región pequeña puede depender de la dirección en la que se ejerce. Para los fluidos (gases y líquidos) dicho tensor se reduce a la presión, $\tilde{\sigma} = -p\hat{1}$.

⁵En realidad, esto no es cierto si consideramos el fluido a distancias muy cercanas a la pared, del orden del tamaño de unos cuantos átomos. A estas distancias el fluido deja de ser homogéneo, teniéndose una acumulación de átomos en la vecindad de la pared. La presión, por tanto, también cambia. Este efecto se llama *capilaridad*. Debido a que este es un efecto muy pequeño podemos despreciarlo en este momento.

5. Trabajo

El trabajo es un concepto puramente mecánico. Aplicado a una sola partícula de masa m , el trabajo es

$$\Delta W = \vec{F} \cdot \Delta \vec{x} \quad (2)$$

donde \vec{F} es la fuerza que actúa sobre la partícula, Δx es la distancia que se movió la partícula, y hemos supuesto que durante ese intervalo la fuerza se mantuvo constante. Si $|\Delta x|$ es lo suficientemente pequeño, la fórmula (2) es siempre correcta. Decimos que ΔW es el trabajo efectuado por la fuerza externa \vec{F} sobre la partícula al moverla una distancia Δx . En general, el trabajo entre dos puntos arbitrarios \vec{x}_1 y \vec{x}_2 es

$$W = \int_1^2 \vec{F} \cdot d\vec{x}. \quad (3)$$

Esta definición no es arbitraria. Su origen radica en el hecho que si consideramos a una partícula aislada, esto es, en ausencia de fuerzas, la partícula mantiene constante su energía cinética. Al aplicar una fuerza \vec{F} a la partícula, su velocidad y, por lo tanto, su energía cinética cambian. El cambio de la energía cinética de la partícula es precisamente igual a trabajo dado por (2).

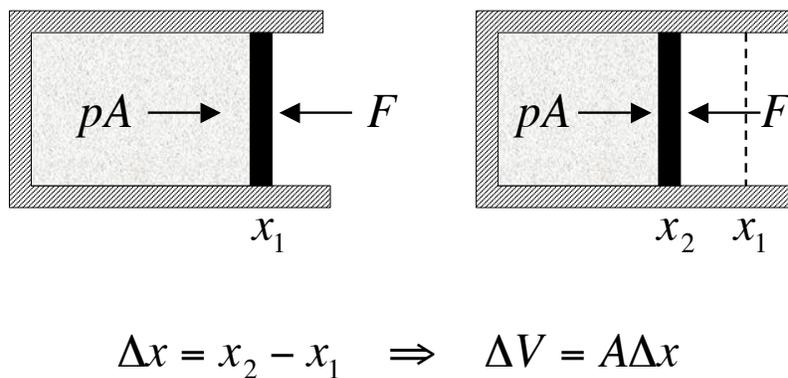


Figura 4: Cambio de volumen debido a fuerza externa

Supongamos ahora un sistema con paredes impermeables y aislantes pero que le podemos cambiar su volumen por medio de un “pistón” sin fricción, como se muestra en la Figura 4.

Inicialmente el volumen del fluido es V . Sea A el área de la pared en contacto con el pistón y supongamos que éste se mueve una distancia Δx , tal que el nuevo volumen es

$$V' = V + \Delta V \quad \text{donde} \quad \Delta V = A\Delta x. \quad (4)$$

y donde $\Delta x < 0$ si se comprime al fluido o $\Delta x > 0$ si se expande. El trabajo para mover el pistón una distancia Δx sigue estando dado por la expresión (2) y es muy importante respetar el carácter vectorial de las cantidades involucradas. Por convención consideraremos como dirección positiva la del incremento en el volumen, es decir,

$$\Delta \vec{x} = \Delta x \hat{i}, \quad (5)$$

donde \hat{i} es el vector unitario en la dirección positiva de la variable x .

Debido a que el pistón se mueve sin fricción, el trabajo que realiza la fuerza externa lo hace sobre el fluido al comprimirlo o expandirlo. Esto es, tenemos que tomar en cuenta que el fluido también ejerce una fuerza sobre la pared desde el interior del recipiente. Si la magnitud de la fuerza F que se ejerce externamente es igual a la fuerza que el fluido ejerce sobre las paredes, el pistón no se mueve y tenemos una situación de equilibrio mecánico. En tal caso es cierto que

$$F = pA \quad (6)$$

donde $p = p(V)$ es el valor de la presión correspondiente al volumen V . Si ahora la fuerza F es incrementada ligeramente sobre el valor (6), entonces se realizará un trabajo dado por la expresión (2). Evidentemente la presión del fluido cambiará, pero lo hará también por muy poco. Por lo tanto, si el desplazamiento Δx que se logre es muy pequeño, podemos sustituir el valor de F por $p(V)A$, obteniendo,

$$\begin{aligned} \Delta W &= -pA\Delta x \\ &= -p\Delta V, \end{aligned} \quad (7)$$

donde el signo menos (-) se obtiene porque la fuerza se ejerce *sobre* el pistón, sin importar que sea compresión ó expansión; es decir,

$$\vec{F} = -F\hat{i}. \quad (8)$$

Esto quiere decir que para comprimir el gas la magnitud de la fuerza F debe exceder ligeramente el valor dado por (6) y su dirección deber ser sobre el pistón. Por otro lado, para expandir el gas la magnitud de la fuerza F debe ser entonces un poco menor que (6), pero su dirección debe seguir siendo sobre el pistón. Sin embargo, si $|\Delta x|$ es muy pequeño, en ambos casos podemos aproximar el valor de F por el valor pA donde p es la presión del fluido en equilibrio.

Si se comprime el gas $\Delta V < 0$, y si se expande $\Delta V > 0$. De esta manera, como se sigue de la ecuación (7), obtenemos que el trabajo es positivo en compresión y negativo en expansión. Decimos en el primer caso que “el agente externo hace trabajo sobre el sistema” y en otro caso que “el sistema hace trabajo sobre los alrededores”.

Un detalle técnico. El error que cometemos al sustituir el valor $p(V)$ en todo el intervalo es más pequeño mientras Δx o ΔV sea más pequeño. Veamos: El valor de la presión al final del desplazamiento es $p(V + \Delta V)$. Evaluemos la expresión del trabajo al final del intervalo y llamémoslo $\Delta W'$,

$$\begin{aligned}\Delta W' &= -p(V + \Delta V)\Delta V \\ &= -p(V)\Delta V - \left(\frac{dp}{dV}\right)_V (\Delta V)^2 + \dots \\ &= \Delta W - \left(\frac{dp}{dV}\right)_V (\Delta V)^2 + \dots\end{aligned}\tag{9}$$

donde hemos desarrollado la presión en serie de Taylor. Notamos que ΔW y $\Delta W'$ difieren en una cantidad que es del orden de $(\Delta V)^2$.

Trabajo cuasiestático. En el límite infinitesimal en el que $\Delta V \rightarrow dV$ la diferencia antes mencionada tiende estrictamente a cero y obtenemos⁶

$$dW = -p dV.\tag{10}$$

Esta expresión nos dice que el trabajo realizado por una fuerza externa al cambiar *infinitesimalmente* el volumen de un sistema que se encuentra en equilibrio, se puede expresar en términos sólo de propiedades del sistema mismo, i.e. $-pdV$, donde p es la presión del fluido y dV es el cambio de su volumen. **Esto es muy importante:** el trabajo *siempre* se puede calcular sabiendo la fuerza externa y el cambio del volumen, usando (2). Sin embargo, sólo lo podemos referir a las propiedades del sistema por medio de la expresión (10), si el sistema está en equilibrio consigo mismo y con la fuerza externa, y si el cambio de volumen es muy pequeño.

La observación anterior es muy importante porque, en general, queremos calcular el trabajo realizado al cambiar el volumen de un valor V_1 a otro V_2 , donde V_1 y V_2 son arbitrarios y no difieren infinitesimalmente. Enfatizamos: ese trabajo siempre lo podríamos calcular si supieramos el valor de la fuerza externa en cada instante del proceso; sin embargo, no podemos siempre hacerlo porque nada nos garantiza que durante el proceso la fuerza externa se mantuvo en equilibrio con el fluido ni que éste estuvo en equilibrio consigo mismo. El punto esencial es que si el proceso se realiza “extremadamente” lento, de tal manera que en cada instante el fluido está en equilibrio y se satisface que $F = pA$, entonces sí es cierto que,

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p dV.\tag{11}$$

⁶Note que hemos escrito la diferencial de trabajo dW con un “tache” encima de d ; esto se llama una *diferencial inexacta*. Más adelante discutiremos su significado matemático

Este es un ejemplo de un **proceso cuasiestático**. En general, un proceso cuasiestático es aquel que se realiza lo suficientemente lento, tal que el sistema se encuentra siempre en equilibrio con respecto a sus condiciones prevalecientes. En otras palabras, un proceso cuasiestático es aquel en el que todos los estados por los que atraviesa son de equilibrio. La justificación de este enunciado se hará usando la Segunda Ley.

Proceso adiabático. Un proceso adiabático es un proceso cuasiestático en el que sólo cambian las condiciones externas. Por ejemplo, si el proceso sólo consiste de trabajo mecánico cuasiestático, entonces es un proceso adiabático. No todos los procesos cuasiestáticos son adiabáticos, por supuesto; puede haber otra forma de intercambiar energía entre el sistema y sus alrededores.

Diagramas $p - V$ y el trabajo. Debido a que para cada valor de E , N y V existe un valor de p , podemos definir un diagrama $p - V$ a $N = \text{constante}$, tal que cualquier punto que localicemos en ese diagrama es un estado de equilibrio del sistema. Cualquier punto puede ser de equilibrio porque la energía puede ajustarse para dar el valor deseado de p .

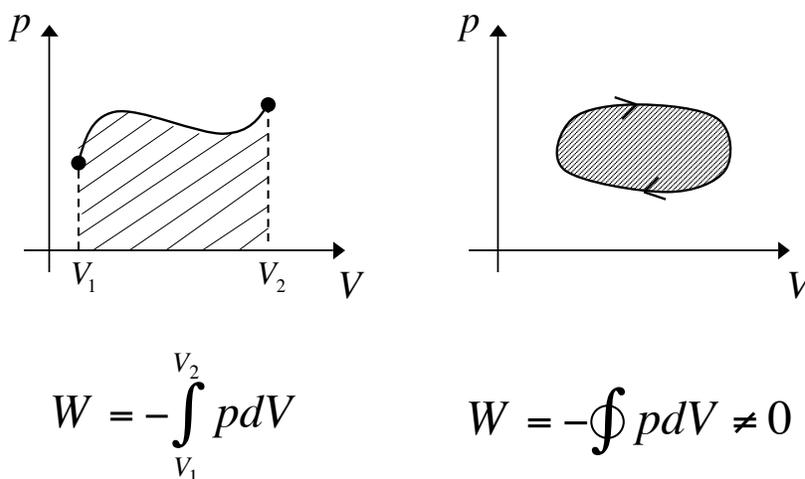


Figura 5: Diagramas $p - V$ (Introducidos por Clapeyron).

Dado tal diagrama, cualquier curva C que conecte dos puntos A y B en el diagrama representa un proceso entre esos puntos. El proceso es cuasiestático porque todos los puntos son de equilibrio.

Podemos preguntarnos el valor del trabajo entre los puntos A y B conectados por el proceso C . (Note que hay un número infinito de procesos que conecten cualesquiera dos

estados). El trabajo es simplemente la integral

$$W = - \int_A^B p dV \quad (12)$$

a lo largo de la curva C . Es decir, geoméricamente, el trabajo es (menos) el área bajo la curva C entre A y B . El resultado importante es que el trabajo depende de la *trayectoria* que siga el proceso en el diagrama $p - V$. Esta es la razón por la que la diferencial de trabajo dW se dice que es *inexacta*. Es decir

$$\int_A^B dW \neq W_B - W_A. \quad (13)$$

Una diferencial *exacta* es aquella cuya integral sólo depende de los extremos y no de la trayectoria:

$$\int_A^B dE = E_B - E_A. \quad (14)$$

Una manera alterna de entender este punto es considerar una trayectoria cerrada, también llamada *ciclo*, en donde el estado inicial y final coincidan; vea la Figura 5. En tal caso, si la diferencial es exacta la integral es cero, i.e. $E_B = E_A$ en (14). Si la diferencial es inexacta, la integral sobre un ciclo no es cero y viceversa,

$$\oint dW \neq 0, \quad (15)$$

Concluimos que con respecto al trabajo, la integral en un ciclo no puede ser cero ya que arriba mostramos que el trabajo es (menos) el área bajo la curva. Desde un punto de vista meramente físico esto indica que el trabajo depende de cómo se realice y que aunque regresemos al sistema al estado inicial, de todas maneras realizamos trabajo.

Una consecuencia física fundamental del hecho que dW es una diferencial inexacta es que, a diferencia de p , E , N y V , el trabajo *no es una función del estado* del sistema. Esto es, mientras que cualquier estado tiene asociado un valor de p , E , N y V , y decimos que estas son variables de estado, en general no tiene sentido hablar de la cantidad de trabajo que un estado tiene. Sólo tiene sentido preguntarse por el trabajo durante una transformación o proceso entre dos estados dados.

Cambio de energía bajo cambios de condiciones externas solamente. La relevancia de conocer el trabajo es que si el *único* proceso que se realiza es un cambio de las condiciones externas (en este caso el volumen V), sea adiabáticamente o no, podemos afirmar que el cambio de la energía del sistema debe ser igual al trabajo:

$$\Delta E = W. \quad (16)$$

donde $\Delta E = E_{final} - E_{inicial}$ es el cambio de la energía del sistema. Este hecho es una consecuencia de la Ley de la Conservación de la Energía discutido en la Sección 2. Es decir, si el sistema completo lo componen el agente externo que realizó (o recibió) el

trabajo, como los “alrededores”, y el sistema que lo recibió (o realizó), como el “sistema”, entonces la energía que el agente externo gastó en realizar ese trabajo tiene que haber sido transferida al sistema. Este resultado se comprobaría calculando por separado los cambios en la energía tanto de los alrededores como del sistema. La expresión (16) sólo refleja el hecho que esa energía ha sido transferida al sistema por medio del *cambio en las condiciones externas*. Como dato adicional, sólo en este caso podemos afirmar que el trabajo no depende de la trayectoria sino tan sólo de los estados inicial y final del sistema. Como comentario histórico, la comprensión de la expresión (16), por personajes como Joule y Mayer, sentó las bases del entendimiento del concepto de la energía de su ley de conservación. Aquí hemos procedido al revés apelando a dicha Ley.

Es de importancia mencionar en este momento que existen otras clases de “trabajo”. Por ejemplo, si el sistema fuera fuertemente eléctrico o magnético, podríamos realizar trabajo eléctrico o magnético; esto lo estudiaremos mas adelante en el curso como una aplicación de la termodinámica. Por otro lado, existe otro tipo de trabajo que podemos llamar *trabajo químico* que involucra la variación del número de átomos y moléculas en el sistema. Regresaremos a este punto cuando hayamos sentado las bases de la teoría. Para continuar con la discusión supondremos que “trabajo” en este momento sólo es trabajo mecánico.

6. Calor y la Primera Ley de la Termodinámica

Definimos con mucho cuidado el trabajo mecánico en la sección anterior para poder ahora tratar otros procesos que ocurren a $V = \text{constante}$. Es decir, podemos suponer ahora que las paredes son *diatémicas* y podemos imaginarnos una gran cantidad de maneras de cambiar la energía del sistema. Por ejemplo, podemos acercar el sistema a una flama, introducirlo en un horno de microondas, colocarlo dentro de un refrigerador, exponerlo a la radiación solar, etc. Es intuitivo que al final del proceso la energía cambia debido a cualquiera de los procesos mencionados. En el caso en el que cualquiera de los procesos anteriores estuviera acompañado también de un cambio en las condiciones externas, i.e. del cambio de volumen en el caso de un fluido, entonces se realizaría trabajo también. En general, entonces, tenemos que el cambio de la energía no sólo iguala al trabajo sino que tenemos que

$$\Delta E - W = Q, \quad (17)$$

donde Q es el *cambio de la energía* debido a cualquier otro proceso que *no* sea debido al cambio en la condiciones externas. Definimos a Q como el calor. En palabras más sencillas decimos que el calor Q es todo cambio de la energía de un cuerpo macroscópico que no es trabajo.

Por lo tanto, el cambio de la energía debido a cualquier proceso es

$$\Delta E = W + Q. \quad (18)$$

Esta es la Primera Ley de la Termodinámica. Nótese que, desde el punto de vista aquí utilizado, es tan sólo una consecuencia de la conservación de la energía de los sistemas mecánicos y electrodinámicos. Es interesante recalcar que históricamente se llegó a esta ley de manera completamente fenomenológica. Más adelante, después de introducir el concepto de temperatura, discutiremos brevemente el trabajo de Joule relacionado con el establecimiento de la Primera Ley. Es muy importante señalar que no hemos deducido la Primera Ley. Sólo la hemos presentado de una manera que esperamos sea pedagógicamente aceptable y que permite introducir el concepto del calor sin ambigüedades. Esta Ley no puede deducirse de ninguna otra. Es eso, una “ley”, que la creemos cierta porque experimental y empíricamente no se ha hallado nunca que no se cumpla.

Si el proceso es cuasiestático, entonces podemos expresar la Primera Ley de manera diferencial

$$dE = dW + dQ. \quad (19)$$

Debido a que E es una función de estado, si integramos en un ciclo

$$\oint dE = 0 \quad (20)$$

pero sabemos que, en general,

$$\oint dW \neq 0 \quad (21)$$

y, por lo tanto,

$$\oint \dot{d}Q \neq 0. \quad (22)$$

Esto muestra que el calor tampoco es una función de estado. Es decir no tiene sentido decir que un cuerpo tenga una cantidad dada de calor. El calor sólo tiene sentido como aquella cantidad de energía *transferida* en un proceso y que no es trabajo.

Por convención, consideraremos que $Q > 0$ si los alrededores le transfieren calor al sistema y $Q < 0$ si el sistema cede calor a los alrededores.

Así como el trabajo cuasiestático puede expresarse en términos de propiedades o variables del sistema, a saber, p y V , esperamos que el calor sea también expresado en términos de variables de estado del sistema; adelantamos que tales variables son la temperatura T y la entropía S .

La Primera Ley, al expresar el cambio de la energía, que es una variable de estado, en términos del trabajo y el calor que dependen de la trayectoria, nos indica que podemos obtener el *mismo* cambio de la energía de un sistema por medio de una infinidad de procesos con diferentes valores del calor y del trabajo. En particular, podemos obtener el mismo valor de ΔE con $W \neq 0$ y $Q = 0$, o con $W = 0$ y $Q \neq 0$. Esto nos dice que los cambios de energía son insensibles a la *manera* en que se obtienen. Esta es una forma de expresar el afamado resultado experimental de Joule sobre la equivalencia mecánica del calor.

7. Temperatura

Equilibrio térmico y la Ley Cero de la Termodinámica. Consideremos dos sistemas completamente aislados, como se muestra en la Figura 6, que están en equilibrio por separado. Llamemos E_1^i , V_1 , N_1 y E_2^i , V_2 , N_2 , a las energías, volúmenes y número de partículas de los dos sistemas respectivamente. Los sistemas se ponen en contacto térmico, es decir, por medio de una pared *diatérmica*; las demás paredes se mantienen aislantes, rígidas, e impermeables. Es claro que ante esta situación los sistemas pueden intercambiar energía y, por lo tanto, se inicia un proceso de transferencia de energía entre los sistemas en forma de calor.

El sistema combinado se deja sin perturbar un tiempo suficientemente largo tal que la transferencia de energía entre los dos cuerpos se *balancea*. Es decir, hasta que el flujo neto de energía entre los dos sistemas sea cero. Cuando esto ocurre decimos que los sistemas llegaron a un estado de *equilibrio térmico* entre ellos. Esto implica que cuando dicho estado se ha alcanzado los valores de las variables termodinámicas de los sistemas son ahora E_1^f , V_1 , N_1 y E_2^f , V_2 , N_2 respectivamente, es decir, las energías cambiaron y podemos afirmar que, si definimos

$$\Delta E_1 = E_1^f - E_1^i \quad \text{y} \quad \Delta E_2 = E_2^f - E_2^i \quad (23)$$

entonces, $\Delta E_1 = -\Delta E_2$.

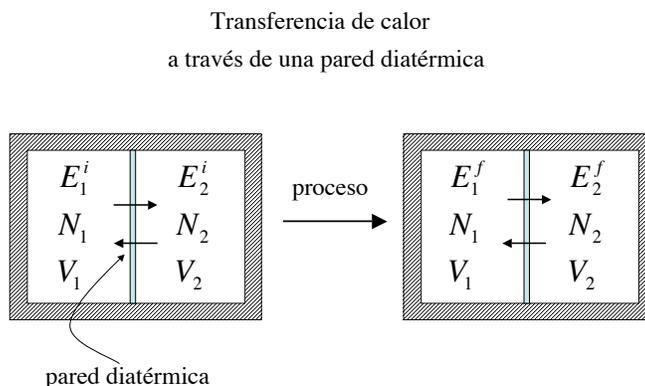


Figura 6: Transferencia de calor a través de una pared diatérmica.

La condición de equilibrio térmico, i.e. de cero flujo de energía entre los sistemas, es que los valores de E_1^f y E_2^f ya no cambian en el tiempo a pesar de que los sistemas se encuentren separados por una pared diatérmica. .

Es importante realizar la siguiente observación. Por razones de exposición, y para introducir el concepto de contacto térmico, hemos presentado el concepto de equilibrio térmico como aquel en el que el balance de la energía de dos o más cuerpos se logra a través de una pared diatérmica y parecería que esta es la única manera de lograr tal equilibrio. Esto último no es correcto. Como discutimos al final de la sección 6, la Primera Ley nos indica que el cambio de la energía es insensible a la forma en que se logra. Esto implica que si la transferencia de energía entre dos cuerpos es por medios puramente mecánicos, es decir, por medio de trabajo con paredes aislantes no rígidas, también estos alcanzarán el equilibrio térmico.

Es una observación experimental no obvia, sin embargo deducible de la Segunda Ley como veremos después, que si tenemos tres sistemas, “1”, “2” y “3”, y simultáneamente existe equilibrio térmico entre “2” y “3” y entre “2” y “1”, entonces existe equilibrio térmico entre “1” y “3”. Una forma de entender este resultado consiste en decir que si ponemos en contacto térmico a “2” con “1” o con “3” no existe flujo de energía en forma de calor entre ellos y que, por lo tanto, tampoco existe flujo de energía en forma de calor entre “1” y “3” al colocarlos en contacto térmico. A este hecho experimental se le conoce como la Ley Cero de la Termodinámica. Insistimos que realmente no es una “leyza que es tal resultado es deducible de la Segunda Ley. En este momento, por motivos de discusión, la supondremos correcta empíricamente.

Temperatura. La consecuencia fundamental del equilibrio térmico en conjunción con la Ley Cero es que nos permite definir (empíricamente) el concepto de temperatura. Decimos: cuando dos cuerpos se encuentran en equilibrio térmico tienen la misma temperatura. Y al revés también, la temperatura es aquella cantidad que nos indica que dos cuerpos se encuentran en equilibrio térmico. La Ley Cero nos dice que la temperatura no es una propiedad sólo del equilibrio térmico entre *dos cuerpos*, sino que la podemos considerar como una *función* del estado termodinámico y que tiene el mismo valor para todos los cuerpos en equilibrio térmico entre ellos y *viceversa*.

No es del todo evidente que la temperatura sea una “función” en el sentido matemático. Lo que sí debe ser claro es que es una propiedad del *estado* del sistema en equilibrio. Podemos verificar este enunciado si consideramos a un sólo sistema, aislado, en equilibrio. En tal caso podemos dividir al sistema en cuantos subsistemas “pequeños” queramos tal que estos sean todavía macroscópicos. Entonces, cuando el flujo de energía entre todos los subsistemas sea cero, los subsistemas se encuentran en equilibrio térmico entre ellos y, por lo tanto, tienen la misma temperatura. A esta la llamaremos la temperatura del cuerpo en el estado termodinámico en cuestión.

Si llamamos T a la temperatura, el que sea una función del estado quiere decir que

$$T = T(E, V, N) \tag{24}$$

donde E, V, N son la energía, volumen y número de partículas del sistema. Esto implica que si dos sistemas están en equilibrio térmico, entonces las funciones T de cada cuerpo tienen el mismo valor. De nuevo, la suposición matemática es que T es una función simplemente valuada de (E, V, N) .

Otra consecuencia de esta definición y que discutiremos muy a fondo posteriormente, es que si dos cuerpos tienen *diferente* temperatura y los ponemos en contacto térmico, entonces, espontánea e irreversiblemente fluirá energía entre ellos en forma de calor, hasta que las temperaturas finales de los cuerpos sean las mismas.

La siguiente pregunta es ¿cómo medimos la temperatura y cómo la conectamos con nuestro concepto cotidiano de “temperatura”? Antes de realizar tal discusión haremos un paréntesis para introducir el concepto de variables *extensivas* e *intensivas*.

Variables extensivas y variables intensivas I. Por definición, el volumen V y el número de partículas N de un sistema son variables *extensivas*.⁷ La definición obvia es que si juntamos dos sistemas, uno con volumen V_1 y otro con volumen V_2 el volumen total del sistema conjunto es $V_1 + V_2$. Análogamente para N : dos sistemas, uno con N_1 y otro con N_2 , juntos dan lugar a un sistema con $N_1 + N_2$ partículas. No es enteramente evidente, y en algunos casos definitivamente no es cierto, que la energía sea extensiva. Sin embargo, consideraremos que sí lo es. Es decir, que si dos sistemas tienen energía E_1 y E_2 , entonces, al ponerlos en contacto la energía total será $E_1 + E_2$. Esto sigue del hecho que podemos considerar a la energía interna total como la suma de energías cinéticas y potenciales de las partículas del fluido en cuestión y que las fuerzas resultantes entre las partículas son de muy corto alcance, de unos cuantos Angstroms.

A las cantidades que no dependen de la cantidad de fluido que se tenga, se les llama variables *intensivas*. Así, la presión p y la temperatura T son intensivas. Es decir, si tenemos dos sistemas por separado y cada uno tiene temperatura T y presión p , el sistema conjunto sigue teniendo temperatura T y presión p . Por la misma razón, los cocientes de variables extensivas son intensivas; por ejemplo, la densidad de partículas (o de masa)

$$\rho = \frac{N}{V} \quad (25)$$

es intensiva; o la energía por unidad de volumen E/V , etc.

El reconocer la cualidad de extensividad o intensividad de una variable es muy importante, además de la consecuencia física que ello conyeve, porque nos indica el tipo de dependencia que debe haber entre las variables termodinámicas. Esto es, una variable intensiva no puede depender de variables extensivas, mientras que una variable extensiva aunque sí puede depender de variables intensivas, no puede depender exclusivamente de ellas. Por ejemplo, si sabemos que las variables son N, V, T entonces la dependencia de la presión $p(N, V, T)$ debe ser de la forma

$$p = p\left(\frac{N}{V}, T\right), \quad (26)$$

es decir, debe depender necesariamente en términos del cociente N/V que es intensivo. Después discutiremos la dependencia de las variables extensivas.

⁷También se les llama *aditivas*.

Más adelante daremos una definición más precisa de lo que significa que una variable sea extensiva o intensiva. Lo importante que queremos señalar aquí es que todas las variables termodinámicas, o son intensivas o son extensivas, y que existe una relación íntima entre ellas: nótese que la presión p y el volumen V se encuentran asociadas de manera análoga a como lo hacen la temperatura T y la energía E . Esto es, la variación o “flujo” de volúmenes termina de balancearse (i.e. se equilibra) cuando la presión se iguala entre dos sistemas separados por una pared no rígida; y la variación o flujo de energías se equilibra cuando la temperatura se iguala entre dos sistemas separados por una pared diatérmica. Nótese que es una variable intensiva la que “controla” el equilibrio de una extensiva. A estos pares o parejas de variables (p, V) y (T, E) se les llama variables canónicas conjugadas. Regresemos a este punto una y otra vez durante el curso.

8. El gas ideal empírico

8.1. Boyle, Charles, Gay-Lussac y Avogadro

Hemos argüido que el estado de un sistema cerrado queda especificado por las variables E, V, N . En equilibrio, el sistema adquiere las variables p y T . Entonces, como ya hemos discutido también, la presión y la temperatura son funciones de las primeras, esto es, $p = p(E, V, N)$ y $T = T(E, V, N)$. Estas funciones se llaman *ecuaciones de estado*. De la ecuación para T podemos “despejar” E como función de (T, V, N) y obtener $E = E(T, V, N)$, para luego sustituirla en la ecuación de p obteniendo

$$p = p(T, V, N). \quad (27)$$

Esta última dependencia es la más común por ser la más experimentalmente accesible.

Hacemos énfasis en el hecho que la temperatura sólo se definió como aquella función que nos indica que el sistema se encuentra en equilibrio térmico, pero realmente no sabemos más de ella. Desde un punto de vista empírico, la temperatura es aquella cantidad que medimos con un termómetro! Como veremos en la siguiente sección, lo que estamos usando en un termómetro es una *propiedad termométrica* para inferir o medir la temperatura. No es sino hasta que formulemos la Segunda Ley de la Termodinámica que podemos asegurarnos que la temperatura es una cantidad absoluta que no depende de cómo la midamos. Sin embargo, para propósitos de entender mejor este hecho, introduciremos primero el concepto de *temperatura de gas ideal*, denotada por θ_{id} , como aquella que puede medirse a través de las variables p, V, N de un gas ideal. En la siguiente sección describiremos cómo funciona un termómetro de gas.

Boyle, Charles, Gay Lussac y Avogadro, son reconocidos como los descubridores de que los gases “naturales” a bajas densidades obedecen las siguientes reglas. Tales reglas fueron obtenidas de manera empírica y experimental. Son las siguientes.

a) A temperatura θ_{id} y número de partículas N constantes, si cambiamos la presión de un gas, su volumen también cambia tal que se satisface que

$$p_1 V_1 \simeq p_2 V_2 \quad \theta_{id} = \text{constante} \quad N = \text{constante}. \quad (28)$$

Esto equivale a decir que un proceso a $\theta_{id} = \text{constante}$, el producto pV se mantiene también constante (Robert Boyle, 1660). El símbolo “ \simeq ” es para indicar que la igualdad se aproxima más cuanto más diluido es el gas; esto es, en el límite $\rho = N/V \rightarrow 0$.

b) A presión p y N constantes, si cambiamos el volumen, la temperatura cambia tal que se cumple que

$$\frac{V_1}{\theta_{id1}} \simeq \frac{V_2}{\theta_{id2}} \quad p = \text{constante} \quad N = \text{constante}. \quad (29)$$

Equivalentemente, en un proceso a $p = \text{constante}$, el cociente V/θ_{id} se mantiene constante (Jacques Charles, 1787).

c) A volumen V y N constantes, si cambiamos la presión, la temperatura también cambia tal que se cumple que

$$\frac{p_1}{\theta_{id1}} \simeq \frac{p_2}{\theta_{id2}} \quad V = \text{constante} \quad N = \text{constante.} \quad (30)$$

Equivalentemente, en un proceso a $V = \text{constante}$, el cociente p/θ_{id} se mantiene constante (Joseph Louis Gay Lussac, 1802).

d) Con una hipótesis atómica, Amedeo Avogadro en 1811, arguyó primero que la masa de un gas era proporcional al número de átomos o moléculas que lo componen, y que a presión p y temperatura θ_{id} constantes se debe cumplir que

$$\frac{N_1}{V_1} \simeq \frac{N_2}{V_2} \quad p = \text{constante} \quad \theta_{id} = \text{constante.} \quad (31)$$

Si las cuatro variables anteriores definen de manera única el estado de un gas, e.g. $p = p(N, V, \theta_{id})$, entonces, de los cuatro enunciados anteriores hallamos que si en un proceso varían las cuatro variables p, V, N, θ_{id} , se sigue que $pV/N\theta_{id} = \text{constante}$. El siguiente hecho experimental es que la constante anterior se puede medir y es igual a la constante de Boltzmann k . Históricamente, la constante que se halló fue la llamada Constante Universal de los Gases R dada por

$$R = N_0 k \quad (32)$$

donde N_0 es el número de Avogadro que define a un mol de partículas. Estas constantes tienen los valores⁸

$$R = 8,314 \times 10^7 \text{ erg/K,} \quad (33)$$

$$N_0 = 6,022 \times 10^{23}, \quad (34)$$

tal que

$$k = \frac{R}{N_0} = 1,38 \times 10^{-16} \text{ erg/K.} \quad (35)$$

El resultado final es que los gases diluidos obedecen la ecuación,

$$\frac{pV}{\theta_{id}} \simeq Nk \quad (36)$$

o también

$$\frac{pV}{\theta_{id}} \simeq nR \quad (37)$$

⁸Estas constantes tienen cierta arbitrariedad que proviene, primero, por la escala de temperatura en grados Kelvin, y segundo por la definición del mol como la cantidad de átomos contenidos en una cantidad de gramos igual al peso atómico del elemento en cuestión (por ejemplo, el peso atómico del carbono es 12 y, entonces, en 12 gramos de carbono hay un mol de átomos de dicho elemento).

donde $n = N/N_0$ es el número de moles. Es claro el origen del término “Constante Universal de los Gases”, en el sentido que si sólo consideramos un mol de gas, hallaremos que el producto pV/θ_{id} es igual a R para cualquier gas si está suficientemente diluido. Esto es interesante, la ecuación $pV/\theta_{id} = R$ para un mol, es la misma sin importar si el gas es de nitrógeno, oxígeno, aire, helio, etc. Algo nos dice que esto no puede ser cierto en general, y no lo es. Más abajo veremos que cuando la densidad ya no es “suficientemente” baja existen correcciones a la expresión dada por la ec.(36).

Insistimos que la ecuación de estado del gas ideal dada por (36) es un resultado empírico. Ahora lo utilizaremos de la siguiente manera para *definir* la temperatura de gas ideal θ_{id} . Esto es, si tenemos una cantidad N de gas ideal en un estado dado y le medimos su presión p y su volumen V , entonces decimos que su temperatura es

$$\theta_{id} = \frac{pV}{Nk}. \quad (38)$$

Es muy importante darse cuenta que la anterior definición no es una tautología. Es decir, hemos definido o identificado la “temperatura” como una propiedad *relativa* que se mide a través de otras variables que sí tienen un significado absoluto como son N , V y p . Sin embargo, aunque tal definición no sea absoluta, sí hemos ganado algo muy importante: podemos utilizar tal definición de temperatura de gas ideal como el valor de *la* temperatura. Es decir, si queremos saber la temperatura de un cuerpo, lo “único” que tenemos que hacer es ponerlo en equilibrio térmico con un gas ideal. Así, podemos afirmar que ambos tienen la misma temperatura ... cómo la cuantificamos? muy sencillo, medimos N , p y V del gas, usamos la ecuación de estado del gas ideal, ecuación (38), y obtenemos θ_{id} . Por lo tanto, podemos decir, la temperatura del cuerpo en cuestión es aquella θ_{id} de un gas ideal que se encuentre en equilibrio térmico con el cuerpo.

8.2. Propiedades termométricas y el termómetro de gas.

Desde un punto de vista de la vida cotidiana, a lo que llamamos “temperatura” es realmente a lo que un termómetro mide. El caso más común, quizás, es el termómetro de mercurio donde lo que medimos u observamos es la expansión del mercurio en un tubo capilar (i.e. la “subida” de la columna de mercurio), pero esto realmente no es la temperatura. Es decir, lo que observamos es una *propiedad termométrica*: el volumen del mercurio depende de la temperatura y la graduación en el termómetro no es más que una “traducción” o calibración que nos dice que cierto volumen corresponde a tal o cual temperatura. Así, lo que hacemos al medir la temperatura de una persona, por ejemplo, es poner al termómetro en equilibrio térmico con la persona; esto lo detectamos cuando la columna de mercurio deja de cambiar. Es fácil entender que existan muchas clases de termómetros, como son los termopares, los pirómetros, etc. En todos la idea es la misma: existe una dependencia en la temperatura de cierta cantidad fácilmente medible del termómetro que, por medio de un proceso de calibración previo y al ponerlos en equilibrio térmico con el cuerpo, nos indica la temperatura del cuerpo en cuestión.

Como un ejemplo particular, consideremos el termómetro de gas. Como ya hemos discutido en las secciones anteriores, la ecuación de estado de un gas nos indica la interdependencia entre diferentes variables termodinámicas. En un gas tenemos que la temperatura depende de la presión, volumen y número de partículas,

$$T = T(p, V, N). \quad (39)$$

Por lo tanto, si conociéramos la forma funcional de dicha ecuación de estado y tal gas se pusiera en equilibrio térmico con el cuerpo cuya temperatura quisieramos medir, entonces, conociendo las variables p, V, N del gas calcularíamos la temperatura del gas que sería también la del cuerpo.

Resulta, sin embargo, que no conocemos la forma funcional precisa de la ecuación de estado (39) para ningún gas real. Esto, por otro lado, no ha impedido que no podamos medir la temperatura. A continuación describiremos un método muy ingenioso para medir la temperatura por medio de un gas real; el propósito de esta sección no es sólo ejemplificar el método sino también nos servirá para entender mejor tanto el concepto de temperatura como la diferencia que existe entre los gases reales y el ideal.

El esquema del aparato es como se muestra en la Figura 7. Supongamos que queremos medir la temperatura de un fluido en un estado dado. Por ejemplo, deseamos medir la temperatura T_g del vapor de agua en el punto de ebullición a presión ambiente. El gas que se utilizará para medir la temperatura del fluido en cuestión se coloca en la botella, mostrada en la figura. Si ponemos en contacto térmico al vapor de agua con el gas, digamos, rodeando la botella de gas con el vapor de agua, entonces el gas adquirirá la temperatura del vapor. El punto es, como inferimos la temperatura del gas?

La solución en principio es fácil: Supongamos que conocemos la cantidad de gas que hay en la botella, digamos N , y supongamos también que conocemos el volumen V de la botella, entonces, al poner en contacto el vapor de agua con la botella, la presión del gas se modificará: la idea es ahora manipular las columnas de mercurio tal que el *volumen V que ocupa el gas se mantenga constante*. Esto es, que sólo ocupe el volumen de la botella y el del capilar que la conecta con el tubo de mercurio (punto A en la figura). Así, la presión del gas será la suma de la presión atmosférica p_0 mas la columna de mercurio h entre los puntos A y B :

$$p = p_0 + \rho_{\text{Hg}}gh \quad (40)$$

donde ρ_{Hg} es la densidad de masa del mercurio y g la aceleración de la gravedad. Si conociéramos la ecuación de estado del gas dentro de la botella, i.e. ec.(39), conoceríamos su temperatura, que sería T_g del vapor. ... Insistimos, no conocemos dicha ecuación de estado. Con el procedimiento que a continuación describiremos veremos que debido al hecho de que todos los gases reales tienden a un gas ideal en el límite de densidad muy baja, podemos asignar de manera única y sin ambigüedades el valor de la temperatura de un gas ideal a la temperatura T_g .

Es importante, primero, tener un punto de referencia para calibrar el termómetro y definir una escala. Para esto usamos una celda de punto triple del agua. En ese estado

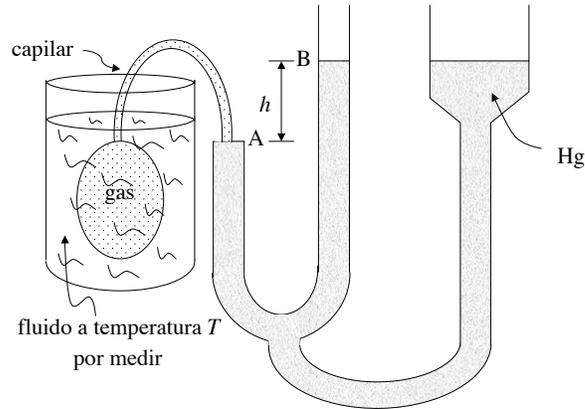


Figura 7: Termómetro de gas.

termodinámico del agua coexisten el agua líquida, el vapor de agua y el hielo. Este punto existe a un valor único de la presión (6.1173 milibars) y la temperatura del agua, por lo que son útiles como referencia. *Definimos*, arbitrariamente, la temperatura del punto triple como $T_3 = 273.16$ K.

El procedimiento experimental es el siguiente:

- 1) Colocamos una cantidad N_1 del gas en el termómetro tal que al poner la celda de punto triple en equilibrio térmico con el termómetro, la presión del gas sea, digamos, $p_3^{(1)}$.
- 2) Removemos la celda del punto triple y ponemos, ahora, el vapor de agua en equilibrio térmico con el termómetro. Manteniendo el volumen de la botella constante, medimos la presión del gas. Sea esta p_1 .
- 3) Repetimos los pasos 1) y 2) *disminuyendo* la cantidad de gas en la botella. Es decir, medimos $p_3^{(j)}$ del gas en equilibrio térmico con el punto triple del agua para N_j dado del gas y luego medimos p_j del gas cuando en equilibrio térmico con el vapor del agua. Usamos $N_1 > N_2 > N_3 \dots$

Los anteriores son todos los datos experimentales. Ahora necesitamos de un modelo del gas real para analizar dichos datos. Primero, *supongamos* que el gas fuera ideal. En ese caso y utilizando la “Ley de Gay-Lussac”, ecuación (30), tendríamos que la temperatura del gas ideal en contacto con el vapor de agua sería

$$\theta_{id} = T_3 \frac{p_j}{p_3^{(j)}} \quad (41)$$

para *cualquier* pareja de presiones p_j y $p_3^{(j)}$, con $j = 1, 2, 3, \dots$. Aunque el gas del termómetro no es ideal, dicho resultado sugiere que analicemos tal cantidad para los datos experimentales reales. Es decir, calculemos una cantidad θ_j , con unidades de temperatura, definida como

$$\theta_j = T_3 \frac{p_j}{p_3^{(j)}} \quad (42)$$

y realicemos una gráfica de θ_j vs p_j . Un bosquejo de dicha gráfica se muestra en la Figura 8 para diferentes gases reales como O_2 , N_2 y He (por supuesto, todos usados para medir la temperatura T_g del vapor de agua a presión atmosférica!). Lo primero que observamos es que θ_j *no* puede ser la temperatura T_g ya que esta última *es* la temperatura del vapor de agua, que está fija, y θ_j varía. Se observa experimentalmente que la dependencia de θ_j tiende a ser cada vez más lineal conforme p_j tiende a cero, y se encuentra que el valor de la ordenada al origen es el mismo para todos los gases reales usados en el experimento en cuestión.

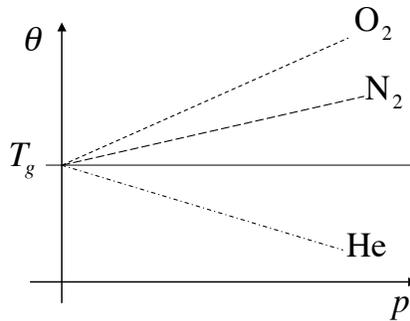


Figura 8: Bosquejo de resultados experimentales θ vs p para diferentes gases reales.

La explicación es que los gases reales no obedecen la ecuación de estado del gas ideal, y que sólo lo hacen en el límite de muy bajas densidades, $\rho = N/V \rightarrow 0$. Véamos. Se puede mostrar que una mejor aproximación de la ecuación de estado para densidades bajas de los gases reales está dada por:

$$p \simeq \frac{N}{V} k \theta_{id} \left[1 + B(\theta_{id}) \frac{N}{V} + \dots \right] \quad (43)$$

Al desarrollo dado por esta ecuación se el llama el “desarrollo del virial de la ecuación de estado”. La función $B(\theta)$ es el llamado segundo coeficiente del virial y depende de manera única para cada fluido. Es una cantidad medible y nos da la primera corrección al gas ideal

para densidades ya no tan bajas. Es claro que si θ_{id} se mantiene fija, siempre podemos reducir la densidad del gas tal que $B(\theta_{id})N/V \ll 1$. En tal caso el gas real obedece la ecuación de estado del gas ideal con mayor aproximación. Es en este sentido asintótico que los gases reales se aproximan a un gas ideal.

Para entender el comportamiento de los resultados experimentales sustituyamos la expresión (43) en la ecuación para θ_j , (42). Llamemos simplemente θ a θ_j , p a p_j y p_3 a $p_3^{(j)}$.

$$\begin{aligned} \theta &= T_3 \frac{p}{p_3} \\ &\simeq T_3 \frac{\frac{N}{V} k \theta_{id} \left[1 + B(\theta_{id}) \frac{N}{V} + \dots \right]}{\frac{N}{V} k \theta_3 \left[1 + B(\theta_3) \frac{N}{V} + \dots \right]} \\ &\simeq \theta_{id} + (B(\theta_{id}) - B(\theta_3)) \frac{N}{V} \theta_{id} + \mathcal{O} \left(\frac{N}{V} \right)^2. \end{aligned} \quad (44)$$

En la tercera línea hemos desarrollado a primer orden en N/V . Al mismo orden de aproximación puede escribirse en términos de la presión como

$$\theta \simeq \theta_{id} + (B(\theta_{id}) - B(\theta_3)) \frac{p}{k}. \quad (45)$$

Esta es una recta en p cuya pendiente depende del gas en el termómetro a través de los coeficientes B . Sin embargo, sin importar de que gas se trate, la ordenada al origen es la *misma*: θ_{id} , que es la temperatura del gas ideal al que todos los gases reales tienden cuando $p \rightarrow 0$. Esto nos permite asignar, de manera única y sin ambigüedades, la temperatura del vapor de agua como la del gas ideal. Es decir,

$$T_g = \lim_{p \rightarrow 0} \theta = \theta_{id}. \quad (46)$$

Insistimos, por medio de un procedimiento asintótico de extrapolación en el que usamos un gas *real* como termómetro, podemos asignar la temperatura de cualquier sustancia (en nuestro ejemplo, la temperatura del vapor de agua a presión ambiente) como aquella del gas *ideal* al que tiende el gas en cuestión. Más adelante mostraremos que la temperatura de gas ideal θ_{id} puede ser considerada como la temperatura absoluta T . Esto nos permite asegurar que el procedimiento descrito en esta sección da lugar a una medida absoluta de la temperatura de cualquier sustancia. Para evitar la proliferación de símbolos y convenciones usaremos T como la temperatura de gas ideal y como la temperatura absoluta.

8.3. Expansión libre de un gas ideal. El experimento de Joule.

Como vimos en la sección anterior, un gas real se aproxima a un gas ideal si se encuentra lo suficientemente diluido ($\rho \rightarrow 0$) tal que podemos escribir

$$p = \frac{N}{V}kT. \quad (47)$$

Recordemos que esta ecuación fue hallada empíricamente. Joule realizó una serie de experimentos adicionales con gases “ideales” que nos expresan propiedades de la energía interna de un gas ideal.

El experimento es una expansión libre. Vea la Figura 9. Un recipiente completamente aislado del exterior, i.e. con paredes aislantes, tiene en su interior un fluido, digamos agua, y otro recipiente con un gas, inmerso en el agua y con paredes diatérmicas, digamos, de vidrio. El recipiente interior está separado en dos volúmenes V_1 y V_2 conectados por un tubo con un tapón. Inicialmente, todo el gas se encuentra en el volumen V_1 y el volumen V_2 se encuentra al vacío.

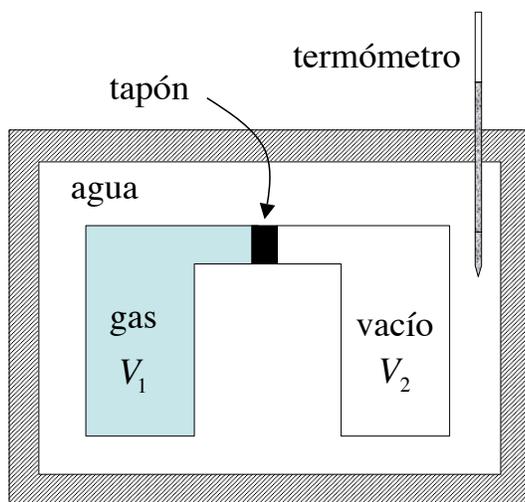


Figura 9: Experimento de Joule de la expansión libre de un gas.

El sistema se encuentra en equilibrio termodinámico. Por lo tanto, el gas y el agua tienen la misma temperatura T . Podemos considerar que las variables termodinámicas del gas sean V_1 , T , y N , la cantidad de gas. La energía del gas toma un valor $E_1 = E(N, V_1, T)$.

El experimento consiste en remover el tapón de manera “instantánea”, esto es, lo suficientemente rápido para que el gas no se “entere” y, como consecuencia, se expanda

libremente del volumen V_1 al volumen $V_1 + V_2$. El proceso es claramente uno de no equilibrio, y por “libremente” entendemos que se expande sin ninguna resistencia y, por lo tanto, *no se realiza trabajo* en este proceso, es decir, el gas no ejerce ninguna presión al expandirse. Como las paredes de vidrio que separan al gas del agua son rígidas, entonces, el trabajo sobre el gas es cero, $W = 0$.

Por otro lado, el sistema completo, recipiente con el gas mas el agua, se encuentra aislado, por lo que no hay trabajo ni calor desde el exterior, y por lo tanto no hay cambio de la energía total,

$$\Delta E_T = \Delta E_{gas} + \Delta E_{agua} = 0. \Rightarrow \Delta E_{gas} = -\Delta E_{agua} \quad (48)$$

Como ya argüimos que el trabajo es cero, esto implica que la única forma de transferencia de energía entre el gas y el agua es a través de calor. Sin embargo, la observación experimental de Joule es que, al final, la temperatura del agua permaneció sin alteración e igual a la temperatura inicial, y, por lo tanto, la del gas tampoco cambió. La ausencia de cambio de temperatura del gas indica que no hubo transferencia de calor. Pero si no existe transferencia de calor ni de trabajo, entonces

$$\Delta E_{gas} = 0 \quad (49)$$

es decir, hallamos que la energía del gas ideal permanece constante en una expansión libre. Sin embargo, dado que el volumen del gas sí cambió, de V_1 a $V_1 + V_2$, el resultado que sigue es que la energía de un gas ideal, como función de N, V, T no depende del volumen V , sólo de N y T ,

$$E = E(N, T) \quad \text{Gas Ideal.} \quad (50)$$

Revisemos como llegamos a esta conclusion: El estado inicial es (N, V_1, T) ; la energía del gas es $E_1 = E(N, V_1, T)$. El gas se expande libremente, y se observa que si el gas es ideal, entonces la temperatura no cambia. Por tanto, al final, el estado es $(N, V_1 + V_2, T)$. La energía toma un valor $E_2 = E(N, V_1 + V_2, T)$. El análisis de la Primera Ley nos lleva a la conclusión que la energía permanece constante, es decir, $E_1 = E_2$. Esto implica que $E(N, V_1, T) = E(N, V_1 + V_2, T)$. Esta igualdad sólo puede ser cierta si la energía NO depende del volumen, y obtenemos la expresión (50).

Dos notas de advertencia. Una, la no dependencia de la energía en el volumen, y sólo en la temperatura y el número de partículas, es sólo cierto para gases ideales. Y dos, la no dependencia en el volumen V es sólo cierta cuando las otras variables son N y T ; por ejemplo, de la ecuación de estado de gas ideal, $pV = NkT$, podemos despejar T y sustituirla en la ecuación de la energía (50): encontraremos que E depende de p y V . Más abajo veremos esta dependencia explícitamente.

8.4. Trabajo isotérmico del gas ideal

Como contraste al problema anterior de la expansión libre, consideremos un gas ideal que sufre un proceso cuasiestático y que pasa sólo por estados de equilibrio, y que se realiza a temperatura constante T (se mantiene fijo el número de partículas N). El proceso se muestra en el diagrama $p - V$. La curva es una hipérbola dado que en ese proceso $p = \text{constante}/V$. Si el proceso es de V_1 a V_2 con $V_2 > V_1$, decimos que es una expansión isotérmica. Si el proceso es de V_2 a V_1 , entonces es una compresión isotérmica.

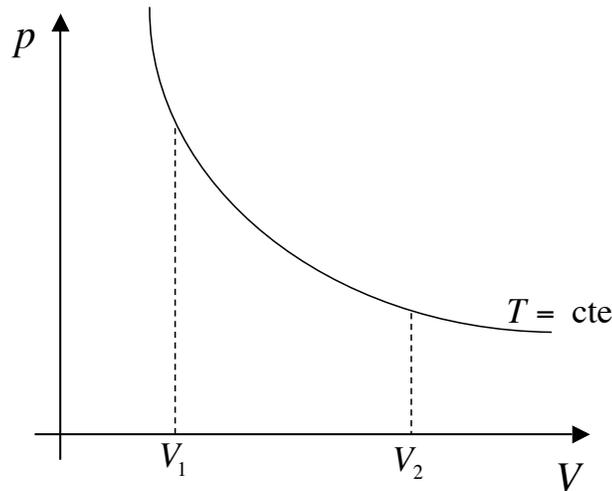


Figura 10: Isoterma de un gas ideal, $p = \text{cte}/V$.

Como el proceso es cuasiestático y pasa por estados de equilibrio el trabajo no tiene por qué ser cero. Para el caso de una expansión, el trabajo está dado por

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p \, dV. \quad (51)$$

Usando la ecuación de estado de gas ideal escribimos $p = NkT/V$, y como el proceso es isotérmico, entonces

$$W = -NkT \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} \, dV \quad (52)$$

que nos da

$$W = -NkT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \text{Expansion.} \quad (53)$$

Como $V_2 > V_1$, el logaritmo es positivo y, por lo tanto el trabajo es negativo, $W < 0$ (expansión). Esto es lo que esperamos, es decir, en expansión el gas hace trabajo sobre

los alrededores. Si consideramos una compresión, entonces los límites de la integral se invierten y obtenemos

$$W = -NkT \ln \frac{V_1}{V_2} \quad \text{Compresion.} \quad (54)$$

El logaritmo es ahora negativo y el trabajo es positivo, $W > 0$ (compresión). De nuevo, es lo esperado, los alrededores hacen trabajo sobre el sistema para comprimirlo.

Note que como la energía no cambia en un proceso isotérmico de un gas ideal, el calor transferido es siempre igual a (menos) el trabajo:

$$Q = -W \quad \text{Proceso isotérmico del gas ideal.} \quad (55)$$

9. Capacidades Caloríficas.

Una manera experimental de estudiar un sistema dado es, externamente, cambiarle una propiedad termodinámica y medir el cambio de otra. Así, podríamos cambiarle la presión a un sistema y observar como cambia el volumen, manteniendo o no otras variables fijas; a un sistema magnético podríamos aplicarle un campo magnético externo y medir su cambio en la magnetización. Es claro que diferentes sistemas reaccionarán de manera diferente a cambios iguales de alguna variable. Las cantidades que nos dicen como los sistemas “reaccionan” ante cambios o perturbaciones externas se llaman *susceptibilidades*. Literalmente, nos indican que tan susceptible es un sistema ante un cambio o perturbación externa. Estas cantidades son muy importantes ya que la manera de estudiar las propiedades de un sistema es “haciéndole algo”; la susceptibilidades miden las respuestas ante tal interacción.

Nuestro primer ejemplo de susceptibilidad son las *capacidades caloríficas*. Su definición es la cantidad de calor que tenemos que aplicarle a un cuerpo para incrementar su temperatura en una unidad. Existen sistemas que ante una cantidad dada de calor incrementan en muy poco su temperatura, mientras que otros sufren cambios grandes. Las capacidades caloríficas miden que tan susceptible es un sistema a cambiar su temperatura cuando se le suministra calor.

Consideraremos dos tipos de capacidades caloríficas:

- Capacidad calorífica a volumen constante.

$$C_V = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_{V,N}. \quad (56)$$

- Capacidad calorífica a presión constante.

$$C_p = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_{p,N}. \quad (57)$$

Es decir, se requiere diferente cantidad de calor para aumentar la temperatura en un grado de un cuerpo, si mantenemos constante el volumen o su presión.

Las capacidades caloríficas son *extensivas*. Es claro, se requiere más cantidad de calor para calentar un vaso de agua que una alberca. Sin embargo, podemos definir cantidades *intensivas* que llamaremos *calores específicos*, al considerar el calor necesario para elevar la temperatura en una unidad *por gramo*, o *por mol*, o *por partícula* de una sustancia dada. Por ejemplo, el calor específico a volumen constante, por partícula, es $c_V = C_V/N$.

Notamos que las definiciones (56) y (57) están dadas en términos de dQ que no es una variable de estado. Sin embargo, podemos relacionarlas con variables que sí son de estado. La Primera Ley para procesos cuasiestáticos y de equilibrio nos dice

$$dE = dW + dQ = -pdV + \hat{d}Q. \quad (58)$$

- *Capacidad calorífica a volumen constante V , C_V .*

Como las variables relevantes son (T, V, N) , consideramos a la energía interna como función de esas variables, $E(T, V, N)$. Entonces,⁹

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{V,N} dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{T,N} dV + \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{V,T} dN. \quad (60)$$

Como en el proceso N se mantiene fijo, podemos escribir $dN = 0$, y nos queda

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{V,N} dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{T,N} dV. \quad (61)$$

Sustituyendo en la Primera Ley (58) obtenemos

$$dQ = \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{T,N} + p \right] dV + \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{V,N} dT. \quad (62)$$

Dado que el proceso ocurre a volumen constante, escribimos $dV = 0$ y obtenemos

$$\left(\frac{dQ}{dT}\right)_{V,N} = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{V,N}. \quad (63)$$

Por lo tanto, la capacidad calorífica a volumen constante es,

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{V,N}. \quad (64)$$

- *Capacidad calorífica a presión constante p , C_p .*

Ahora las variables relevantes son (T, p, N) , y consideramos a la energía interna como función de esas variables, $E(T, p, N)$. De la Primera Ley (58) escribimos,

$$dQ = pdV + dE. \quad (65)$$

El propósito es escribir el calor como función del cambio de N, p, T . Para esto, consideramos tanto a la energía como al volumen como funciones de N, p, T , i.e. $E(N, p, T)$ y $V(N, p, T)$,

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{p,N} dT + \left(\frac{\partial E}{\partial p}\right)_{T,N} dp + \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{p,T} dN \quad (66)$$

⁹La nomenclatura

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{V,N} \quad (59)$$

se lee “la derivada parcial de E con respecto a T manteniendo V y N constantes”. Esto significa matemáticamente que E es función de T, V, N y que estas son variables independientes.

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,N} dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,N} dp + \left(\frac{\partial V}{\partial N}\right)_{p,T} dN. \quad (67)$$

Sustituyendo (66) y (67) en (65), y ya tomando en cuenta que $dN = 0$, obtenemos

$$dQ = \left[p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,N} + \left(\frac{\partial E}{\partial p}\right)_{T,N} \right] dp + \left[p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,N} + \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{p,N} \right] dT. \quad (68)$$

Como el proceso es a p constante, obtenemos

$$\left(\frac{dQ}{dT}\right)_{V,N} = p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,N} + \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{p,N}, \quad (69)$$

y, por lo tanto, la capacidad calorífica a presión constante es

$$C_p = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{p,N} + p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,N}. \quad (70)$$

Un detalle interesante es que esperamos que, en general, $C_p > C_V$; de las expresiones (64) y (70) observamos que para C_V sólo consideramos el cambio en la energía, mientras que para C_p , además de dicho cambio, tenemos que hacer trabajo para mantener la presión constante. A continuación veremos que esta desigualdad se cumple para el gas ideal; usando la Segunda Ley mostraremos más adelante que la desigualdad siempre es cierta.

Capacidades Caloríficas de los gases ideales. Debido a que $E = E(N, T)$ no depende de V para los gases ideales, entonces, la sustitución $V = V(N, p, T)$ en $E(N, T)$ no tiene ningún efecto. Por lo tanto, es cierto que

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{p,N} = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{V,N} = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_N. \quad (71)$$

Es decir, la derivada de E con respecto a T es independiente de mantener V o p constantes; sustituyendo este resultado en la ecuación (70) para C_p y usando (64), obtenemos

$$C_p = C_V + p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,N}. \quad (72)$$

Usando la ecuación de estado de gas ideal, $pV = NkT$, obtenemos que

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,N} = \frac{Nk}{p}, \quad (73)$$

y, por lo tanto,

$$C_p = C_V + Nk. \quad (74)$$

Usando $Nk = nN_0k = nR$, con n el número de moles,

$$C_p = C_V + nR, \quad (75)$$

o

$$\frac{C_p}{n} = \frac{C_V}{n} + R. \quad (76)$$

Este es un resultado muy importante (entre otras, por razones históricas), que nos indica que la diferencia de los calores específicos molares de los gases ideales, es igual a la constante universal de los gases. Claramente $C_p > C_V$.

Experimentalmente se encuentra que mientras más diluido es un gas más se obedece

$$\begin{aligned} \frac{C_V}{n} &\approx \frac{3}{2}R && \text{gases monoatomicos} \\ \frac{C_V}{n} &\approx \frac{5}{2}R && \text{gases diatomicos} \end{aligned} \quad (77)$$

Típicos gases monoatómicos son los gases nobles, como el Argón, y diatómicos como el O_2 , H_2 o N_2 . En general, las capacidades caloríficas de gases ideales son independientes de T y, por extensividad, dependen linealmente en N .

Para gases monoatómicos tenemos que

$$C_V = \frac{3}{2}Nk = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_N. \quad (78)$$

Integrando esta ecuación obtenemos

$$E(N, T) = \frac{3}{2}NkT \quad \text{Gases ideales monoatomicos.} \quad (79)$$

Estrictamente deberíamos añadir una constante de integración proporcional a N (por ser E y N extensivas); esto sólo correría el cero de la temperatura. Más adelante veremos que la existencia de una temperatura absoluta, que coincide con la ideal, nos permite ignorar esa constante.

Note que una consecuencia de los resultados anteriores es,

$$dE = C_V dT \quad \text{Gases ideales} \quad (80)$$

sean monoatómicos o no.

Procesos adiabáticos (de gases ideales) . Un proceso adiabático es un proceso cuasiestático, que pasa siempre por estados de equilibrio, y en el que *sólo ocurre trabajo*; por lo tanto $\dot{d}Q = 0$ en un proceso adiabático y, por lo tanto, no existe transferencia de calor:

$$Q = \int_1^2 \dot{d}Q = 0 \quad \text{Proceso adiabático.} \quad (81)$$

La connotación “adiabático” en este curso es en el sentido de un proceso muy lento con respecto a otro; así, adiabático quiere decir que en el proceso sólo cambian las *condiciones externas*, pero lo hacen con tal lentitud, que el sistema siempre está en equilibrio termodinámico con respecto a los valores prevalecientes de las condiciones externas.

En nuestro caso, las condiciones externas son el volumen V y, por lo tanto, sólo puede realizarse trabajo.

Para el caso especial de un gas ideal, los procesos adiabáticos toman una forma muy simple. Iniciamos con la Primera Ley de procesos cuasiestáticos de estados de equilibrio, y consideramos un proceso adiabático, $dQ = 0$; entonces $dE = dW$. Pero $dW = -pdV$ y $dE = C_V dT$. Por lo tanto,

$$C_V dT = -pdV. \quad (82)$$

Usando la ecuación de estado de gas ideal $pV = NkT$, tenemos

$$C_V dT = -\frac{NkT}{V} dV \Rightarrow \frac{dT}{T} = -\frac{Nk}{C_V} \frac{dV}{V}. \quad (83)$$

Integrando obtenemos

$$T = K' V^{-Nk/C_V}, \quad (84)$$

donde K' es una constante de integración que depende del proceso adiabático en cuestión (i.e. para diferentes procesos adiabáticos, la constante es diferente). Usando de nuevo la ecuación de estado de gas ideal, $T = pV/Nk$, tenemos

$$pV = (K' Nk) V^{-Nk/C_V}. \quad (85)$$

Dado que N no cambia en el proceso, definimos $K = NkK'$ y nos queda

$$p = K V^{-1-Nk/C_V}. \quad (86)$$

Recordando que $C_p - C_V = Nk$, llegamos al resultado usual,

$$pV^\gamma = K \quad \text{Proceso adiabático}, \quad (87)$$

donde

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V}. \quad (88)$$

Para el caso especial de un gas ideal monoatómico, $C_V = 3Nk/2$, $C_p = 5Nk/2$ y, por lo tanto, $\gamma = 5/3$. En el diagrama $p - V$ bosquejamos una curva adiabata y una isoterma, por comparación, de un gas ideal. Como siempre se cumple que $\gamma > 1$, las curvas adiabatas e isothermas se cruzan en un punto, digamos V_c , y para $V > V_c$ la adiabata va por debajo de la isoterma y para $V < V_c$ la adiabata va por arriba de la isoterma.

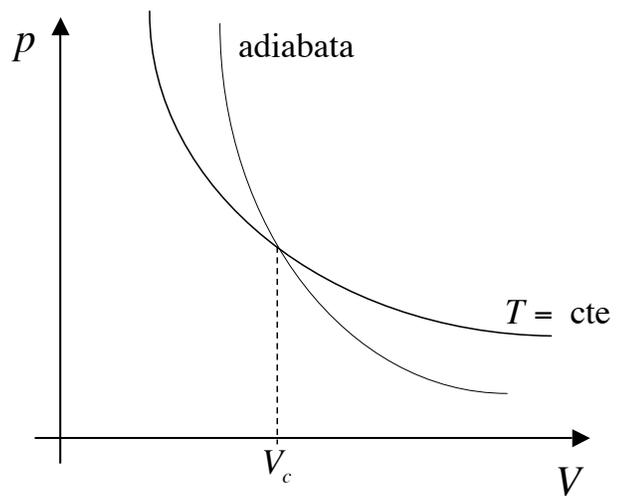


Figura 11: Adiabata de un gas ideal, $p = \text{cte}/V^\gamma$ con $\gamma > 1$.

10. El ciclo de Carnot.

El ciclo de Carnot es fundamental para la comprensión de la Segunda Ley como veremos más adelante. Sadi Carnot lo introdujo en 1824, de manera teórica, como parte de su discusión para comprender el funcionamiento de las máquinas térmicas de su época. En gran medida, podemos afirmar, la máquina de Carnot es la máxima idealización de una máquina térmica real.

Antes de discutir dicho ciclo en detalle, veamos algunos aspectos generales de cualquier proceso cuasiestático que sea un *ciclo*. Un ciclo es un proceso que inicia y termina en el mismo estado termodinámico. Esto implica, inmediatamente, que el cambio de cualquier variable de estado es cero, i.e. $\Delta D = 0$ con D cualquier variable de estado. En particular, el cambio de la energía es cero $\Delta E = 0$. Sin embargo, el trabajo y el calor no son cero. Veámos la Figura 12 en la que se muestra el mismo ciclo, sólo que realizado, uno en el sentido “de las manecillas del reloj” (que llamaremos en el sentido positivo) y el otro en el sentido contrario (sentido negativo).

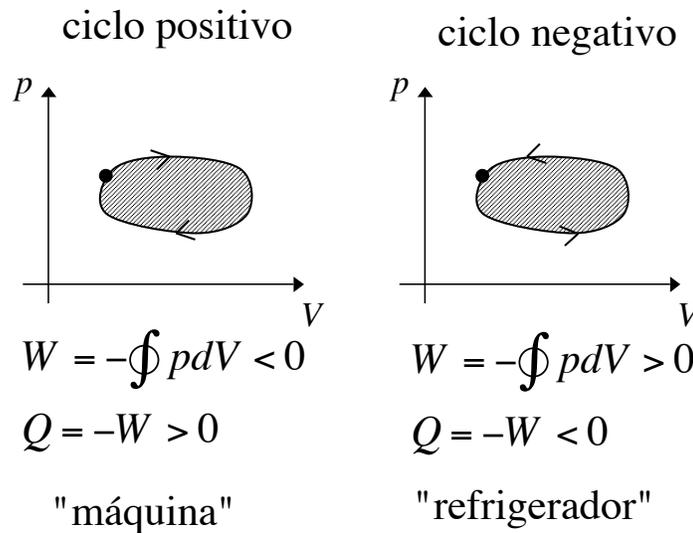


Figura 12: Ciclo arbitrario realizado en el sentido positivo (máquina) y en el sentido negativo (refrigerador).

En el ciclo en el sentido positivo, el trabajo es igual a *menos* el área encerrada por el ciclo y, por lo tanto es negativo, $W < 0$. Hallamos que el sistema hace trabajo sobre los alrededores; este es trabajo “útil” que puede usarse para mover algo externo, e.g. para levantar un peso. Llamamos a ese uso del proceso una “máquina”. Note que, por la

Primera Ley, el calor es $Q = -W > 0$. Es decir, existe una transferencia neta de calor de los alrededores al sistema.

Para el caso en el sentido negativo, el trabajo ahora es positivo $W > 0$ y el calor negativo $Q < 0$. Para que este ciclo ocurra, los alrededores deben hacer trabajo sobre el sistema y el sistema debe transferir una cantidad neta de calor a los alrededores. Llamamos a este caso un “refrigerador”. Más adelante será claro este adjetivo.

Consideremos al ciclo de Carnot en la dirección positiva, como lo indica la Figura 13. El ciclo es $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4 \rightarrow 1$. Aunque el bosquejo de la Figura 13 está inspirado considerando al sistema como un gas ideal, resaltamos que dicho ciclo es válido para cualquier sustancia que se use, siguiendo los mismos pasos; esto lo confirmaremos cuando estudiemos las consecuencias de la Segunda Ley. El ciclo consta de los siguientes procesos:

1 \rightarrow 2 Expansión isotérmica a temperatura T_H . Los alrededores ceden una cantidad de calor $Q_{in} > 0$ al sistema. El sistema realiza trabajo $W_E < 0$ sobre los alrededores.

2 \rightarrow 3 Expansión adiabática. El sistema se enfría de T_H a T_L . Evidentemente, $T_H > T_L$. El calor transferido es cero y el sistema hace trabajo $W_{AE} < 0$ sobre los alrededores.

3 \rightarrow 4 Compresión isotérmica a temperatura T_L . El sistema cede a los alrededores una cantidad de calor $Q_{out} < 0$ y los alrededores realizan trabajo $W_C > 0$ sobre el sistema.

4 \rightarrow 1 Compresión adiabática. El sistema se calienta de T_L a T_H . El calor transferido es cero y los alrededores hacen trabajo W_{AC} sobre el sistema.

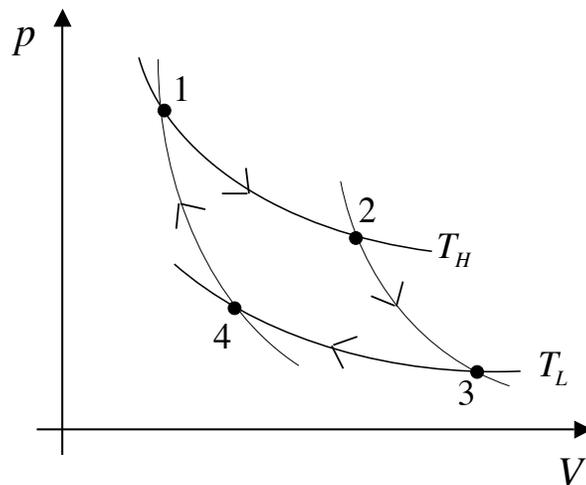


Figura 13: El Ciclo de Carnot.

Usando la Primera Ley, podemos escribir

$$\Delta E = W_T + Q_T = 0, \quad (89)$$

donde hemos puesto $\Delta E = 0$ porque es un ciclo. El trabajo total es negativo $W_T < 0$ porque el ciclo es positivo, como discutimos arriba:

$$\begin{aligned} W_T &= W_E + W_{AE} + W_C + W_{AC} \\ &= -|W_E + W_{AE}| + (W_C + W_{AC}) < 0, \end{aligned} \quad (90)$$

mientras que el calor es positivo,

$$\begin{aligned} Q_T &= Q_{in} + Q_{out} \\ &= Q_{in} - |Q_{out}| > 0. \end{aligned} \quad (91)$$

Notamos que el trabajo útil W_T es la diferencia de los trabajos de expansión y de compresión.; y notamos también que el calor absorbido por el sistema Q_{in} es mayor (en valor absoluto) que el calor cedido Q_{out} . Si $T_H \neq T_L$ siempre hallaremos que el trabajo no es cero, $W_T \neq 0$, (porque el área encerrada por el ciclo no es cero). A su vez, tenemos $|W_T| = Q_{in} - |Q_{out}|$, y como $Q_{out} \neq 0$, se tiene entonces la implicación que el trabajo útil, en valor absoluto, es *siempre* menor que el calor absorbido por el sistema, $|W_T| < Q_{in}$. Es decir, *en un ciclo*, no podemos convertir todo el calor absorbido en trabajo útil; siempre “perderemos” una cantidad de calor $|Q_{out}|$. De manera un poco mercantilista, definimos la *eficiencia* η de una máquina como el cociente del trabajo útil entre el calor absorbido por el sistema (que es “gastado” por los alrededores),

$$\eta = \frac{|W_T|}{Q_{in}} < 1. \quad (92)$$

Es decir, la eficiencia de una máquina de Carnot siempre es menor que 1. Usando la Primera Ley, podemos expresar la eficiencia de la siguiente manera

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{|W_T|}{Q_{in}} \\ &= \frac{Q_{in} - |Q_{out}|}{Q_{in}} \\ &= 1 - \frac{|Q_{out}|}{Q_{in}}. \end{aligned} \quad (93)$$

Hallamos el interesante resultado que la eficiencia de una máquina de Carnot sólo depende de la razón de los calores cedidos y absorbidos por el sistema ... este resultado es, en realidad, válido para cualquier ciclo cuasiestático (¡piénsese!), por lo que hallamos que la eficiencia de cualquier máquina siempre es menor que 1,

Ciclo de Carnot con un gas ideal. Especialicémonos ahora a suponer que el sistema que realiza el ciclo es un gas ideal. Veámos en detalle cada proceso del ciclo. Sea N el

número de átomos en el gas y llamemos V_1 , V_2 , V_3 y V_4 a los volúmenes en los puntos del ciclo.

1 → 2 Expansión isotérmica a temperatura T_H . El gas se expande isotéricamente de V_1 a V_2 . Como el gas es ideal la energía no cambia,

$$\Delta E_{12} = E_2 - E_1 = 0. \quad (94)$$

El trabajo es

$$\begin{aligned} W_E &= - \int_1^2 p dV \\ &= -NkT_H \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} \\ &= -NkT_H \ln \frac{V_2}{V_1} < 0. \end{aligned} \quad (95)$$

Como $\Delta E_{12} = 0$, tenemos que $Q_{in} = -W_E$,

$$Q_{in} = NkT_H \ln \frac{V_2}{V_1} > 0. \quad (96)$$

Los signos son correctos porque $V_2 > V_1$.

2 → 3 Expansión adiabática. El gas se expande adiabáticamente de V_2 a V_3 , y se enfría de T_H a T_L . Como el proceso es adiabático $Q_{23} = 0$. Como es un gas ideal el cambio de la energía es

$$\Delta E_{23} = C_V (T_L - T_H), \quad (97)$$

donde la capacidad calorífica depende del gas en cuestión (i.e. si es monoatómico o diatómico) pero sabemos que sólo es función de N . El trabajo es

$$\begin{aligned} W_{AE} &= \Delta E_{23} \\ &= C_V (T_L - T_H) < 0. \end{aligned} \quad (98)$$

Además, tenemos la siguiente relación por ser un proceso adiabático,

$$T_H V_2^{\gamma-1} = T_L V_3^{\gamma-1} \quad (99)$$

donde $\gamma = C_p/C_V > 1$. Esta ecuación puede expresarse de una forma más útil, como necesitaremos adelante:

$$\left(\frac{V_2}{V_3}\right)^{\gamma-1} = \frac{T_L}{T_H}. \quad (100)$$

3 → 4 Compresión isotérmica a temperatura T_L . El gas se comprime isotéricamente de V_3 a V_4 . De nuevo, como el gas es ideal,

$$\Delta E_{34} = E_4 - E_3 = 0. \quad (101)$$

El trabajo es

$$\begin{aligned}
 W_C &= - \int_3^4 p dV \\
 &= -NkT_L \int_{V_3}^{V_4} \frac{dV}{V} \\
 &= NkT_H \ln \frac{V_3}{V_4} > 0.
 \end{aligned} \tag{102}$$

Como $\Delta E_{34} = 0$, tenemos que $Q_{out} = -W_C$,

$$Q_{out} = -NkT_H \ln \frac{V_3}{V_4} > 0. \tag{103}$$

Los signos son correctos porque $V_3 > V_4$.

4 → 1 Compresión adiabática. El gas se comprime adiabáticamente de V_4 a V_1 , y se calienta de T_L a T_H . Como el proceso es adiabático $Q_{41} = 0$. Como es un gas ideal el cambio de la energía es

$$\Delta E_{41} = C_V (T_H - T_L), \tag{104}$$

El trabajo es

$$\begin{aligned}
 W_{AC} &= \Delta E_{41} \\
 &= C_V (T_H - T_L) > 0.
 \end{aligned} \tag{105}$$

Y tenemos ahora la siguiente relación por ser un proceso adiabático,

$$\left(\frac{V_1}{V_4}\right)^{\gamma-1} = \frac{T_L}{T_H}. \tag{106}$$

Tenemos las siguientes conclusiones. El cambio de energía total en el ciclo es

$$\begin{aligned}
 \Delta E &= \Delta E_{12} + \Delta E_{23} + \Delta E_{34} + \Delta E_{41} \\
 &= \Delta E_{23} + \Delta E_{41} \\
 &= 0,
 \end{aligned} \tag{107}$$

donde usamos los resultados de cada proceso del ciclo, en particular, las ecs. (97) y (104) nos muestran que $\Delta E_{23} = -\Delta E_{41}$. Como debe ser, el cambio total de la energía en un ciclo es cero.

El trabajo total (útil) es

$$\begin{aligned}
 W_T &= W_E + W_{AE} + W_C + W_{AC} \\
 &= W_E + W_C \\
 &= -NkT_H \ln \frac{V_2}{V_1} + NkT_H \ln \frac{V_3}{V_4}
 \end{aligned} \tag{108}$$

donde usamos el hecho que $W_{AE} = -W_{AC}$. Hagamos uso ahora de las expresiones (100) y (106). Estas nos dicen que

$$\frac{V_2}{V_3} = \frac{V_1}{V_4} \quad (109)$$

que, a su vez, implican

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}. \quad (110)$$

Sustituyendo esta expresión en el trabajo total, ec.(108), hallamos

$$W_T = -Nk(T_H - T_L) \ln \frac{V_2}{V_1} < 0 \quad (111)$$

que es negativo porque $T_H > T_L$ y $V_2 > V_1$. Efectivamente, confirmamos que el trabajo total es negativo, es decir, el sistema hace trabajo sobre los alrededores.

El calor absorbido por el sistema de la fuente externa a temperatura T_H es

$$Q_{in} = NkT_H \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (112)$$

y el calor cedido por el sistema a la fuente externa a temperatura T_L es

$$\begin{aligned} Q_{out} &= -NkT_L \ln \frac{V_3}{V_4} \\ &= -NkT_L \ln \frac{V_2}{V_1} \end{aligned} \quad (113)$$

que nos muestra que $|Q_{out}| < Q_{in}$. Además, con estas expresiones vemos que la eficiencia toma la siguiente forma, sencilla e importantísima,

$$\begin{aligned} \eta &= 1 - \frac{|Q_{out}|}{Q_{in}} \\ &= 1 - \frac{T_L}{T_H}. \end{aligned} \quad (114)$$

Es decir, la eficiencia de una máquina de Carnot *de un gas ideal* sólo depende del cociente de las temperaturas de las fuentes térmicas entre las que opera. Usaremos este resultado para definir, usando la Segunda Ley, a la temperatura absoluta como la temperatura de un gas ideal.

En el Apéndice A se muestra dos realizaciones estilizadas de las *máquinas* térmicas de Carnot y de Stirling, como ejemplo de cómo se pueden usar las ideas teóricas de esta sección para construir una máquina real. La máquina de Carnot es muy difícil de realizar en la vida real por los intercambios de procesos isotérmicos y adiabáticos. No así la máquina de Stirling que, de hecho, es ampliamente usada en la actualidad.

Una pequeña llamada de atención. Hemos hallado que todas nuestras expectativas son correctas al usar el gas ideal, sin necesidad de apelar a la Segunda Ley. La razón de fondo

es que los resultados *empíricos* usados, $pV = NkT$, $E = C_V T$ y $C_V > 0$ son, por supuesto, consistentes con las Leyes de la Termodinámica.

Baño térmico. De manera deliberada, introducimos arriba el concepto de *fente* térmica a temperatura T , que también se le llama *baño* térmico, sin dar una explicación apropiada. Ahora proveemos dicha discusión. Llamamos baño térmico a un cuerpo mucho más grande que el sistema bajo estudio, en equilibrio térmico a temperatura T y que sólo transfiere calor al sistema (lo cede o lo absorbe) pero que no realiza ningún trabajo. El que sea muy grande es que $N_B \gg N$ con N_B el número de partículas del baño y N el del sistema. Como las capacidades caloríficas son extensivas, $C_V^B \gg C_V$, en notación obvia. Supongamos que el ba no le transfiere una cantidad de calor $-Q$ al sistema, entonces el cambio de la energía del baño es

$$\begin{aligned}\Delta E_B &= Q \\ &= C_V^B \Delta T.\end{aligned}\tag{115}$$

donde ΔT es el cambio que sufre la temperatura del baño. Note que ΔE_B es finita, es la cantidad de calor $-Q$ transferida al sistema. Sin embargo, si el baño es muy grande, podemos considerarlo como “infinito”, es decir $C_V^B \rightarrow \infty$. Pero como Q es finita, tenemos que $\Delta T \rightarrow 0$. Es decir, un baño térmico es tan grande, con respecto al sistema en cuestión, que al ceder o absorber calor de éste, su temperatura no cambia. En otras palabras, tal cambio de energía es tan sólo una perturbación al baño ... por supuesto que es una idealización, pero que en la vida real ocurre! por ejemplo, *una* persona haciendo ejercicio libera calor, sin embargo, la temperatura de la atmósfera no es alterada.

11. La Segunda Ley de la Termodinámica

Hasta este punto hemos considerado que en los procesos que sufre un cuerpo la energía puede transformarse de manera arbitraria en forma de calor y trabajo, siempre y cuando la energía se conserve. La Segunda Ley, como discutiremos en esta sección, impone serias restricciones y asimetrías en la forma en que esos procesos ocurren, como consecuencia de que existen ciertos procesos que son irreversibles.¹⁰ Por un lado esta observación parece obvia debido a que en nuestra vida diaria prácticamente todos los procesos que vemos parecen ser irreversibles: lo que se rompe no se “desrompe”, lo que se mezcla no se desmezcla, y ante todo, parece que lo que envejece nunca rejuvenece, etc. Sin embargo, lo que hemos discutido hasta este momento en el curso se ha basado en la Primera Ley, es decir, siempre y cuando se conserve la energía todo proceso parece ser posible. Mas aún, hemos considerado una serie de procesos cuasiestáticos que, por pasar por estados de equilibrio, hemos supuesto tácitamente que es posible hacerlos en cualquier dirección. Por ejemplo, si comprimimos cuasiestáticamente un gas a temperatura constante, necesariamente el gas cede calor a los alrededores. Nada impide (creemos!) realizar el proceso al revés y regresar al sistema a su estado inicial; para esto, ahora lo expandemos cuasiestáticamente pero, para mantener su temperatura constante, necesitamos ahora proveerle exactamente calor que cedió en la expansión. Estamos afirmando, pues, que esos procesos son reversibles. Esto podría indicar que *todos* los procesos pueden hacerse reversibles si podemos realizarlos cuasiestáticamente pasando siempre por estados de equilibrio. Por lo tanto, parecería que la irreversibilidad que observamos en la vida diaria es porque los procesos no ocurren cuasiestáticamente, pasando por estados de equilibrio. No es así. La Segunda Ley se basa en que existen ciertos procesos que son intrínsecamente irreversibles y que, por lo tanto, no pueden realizarse cuasiestáticamente pasando siempre por estados de equilibrio.

Es importante recalcar inmediatamente que la Segunda Ley no afirma que si un proceso no es irreversible, entonces es reversible. No, lo que afirma la Ley es que hay ciertos procesos que son necesariamente irreversibles y que los que no lo son pueden realizarse reversiblemente, pero también irreversiblemente. Es decir, supongamos que tenemos dos estados A y B de un sistema dado, *incluyendo* sus alrededores. El proceso $A \rightarrow B$ puede ser reversible si $B \rightarrow A$ es posible. Sin embargo $A \rightarrow B$ es irreversible si $B \rightarrow A$ es imposible. La Segunda Ley nos garantiza la irreversibilidad, no así la reversibilidad. Nos adelantamos, la discusión de esta sección nos llevará a concluir que existe una función del estado termodinámico, denotada por S y llamada entropía, que nos indica que si la entropía del sistema más las de sus alrededores, del estado B , es mayor que la del estado A , entonces el proceso $A \rightarrow B$ es irreversible; es decir, el proceso $B \rightarrow A$ es imposible. Si la entropía de ambos estados es la misma, entonces podemos diseñar un proceso $A \rightarrow B$ que sea reversible, o sea, que $B \rightarrow A$ sea igualmente realizable. Mostraremos más adelante (aunque ya lo usamos injustificadamente) que para que un proceso sea reversible, necesariamente debe hacerse de forma cuasiestática pasando siempre por estados de equilibrio

¹⁰En realidad, ya hemos hecho uso de la Segunda Ley de manera implícita en los procesos que involucran a un gas ideal. Esto es, por supuesto, consecuencia de que las propiedades de los gases ideales son acordes con las Leyes de la Termodinámica.

termodinámico. Argüiremos también que, debido a que el relajamiento a equilibrio es un proceso irreversible, la entropía no sólo se incrementa sino que alcanza su máximo valor (consistente con las demás variables termodinámicas).

La Segunda Ley tiene una ironía fundamental: mientras que la enorme cantidad de átomos y moléculas que componen a los cuerpos macroscópicos es la responsable de la irreversibilidad, al mismo tiempo esa misma razón implica que tal propiedad es realmente estadística. Esto se debe a que, de acuerdo a la mecánica cuántica y/o clásica, todo proceso que ocurre en una dirección puede también ocurrir en la contraria, sólo que la última en algunos casos es tan extraordinariamente poco probable, que aparece como imposible. Este punto se discutirá en breve después, su completa elucidación es tema de la física estadística. El descubridor de la Segunda Ley, e inventor de la palabra “entropía”, fue Rudolf Clausius en los 1860’s y fue L. Boltzmann en los 1870’s el que develó su carácter estadístico. A continuación prepararemos el camino para la introducción de la entropía. Varios de los teoremas que mostraremos más adelante han sido copiados casi *ad verbatim* del libro *Thermodynamics* de E. Fermi.

La formulación empírica de la Segunda Ley, debida a también a Kelvin y Planck, puede hacerse apelando a dos procesos que son intrínsecamente irreversibles. Estos resultados están basados en observaciones experimentales:

- El primero es el hecho que si dos cuerpos están en contacto térmico (es decir, por medio de una pared diatérmica) ocurrirá que, o no fluye energía entre ellos en forma de calor, o lo hace espontáneamente de un cuerpo a otro de manera irreversible. En este último caso afirmamos, de manera arbitraria, que el cuerpo que cede la energía está a mayor temperatura que el otro. Hasta este momento sólo habíamos definido la temperatura cuando los cuerpos están en equilibrio, pero no habíamos indicado el significado de su incremento o disminución. Decimos pues que el calor siempre fluye espontáneamente del caliente al frío, nunca al revés.

- El segundo hecho a recalcar es que, sin importar la temperatura de un cuerpo, *siempre* podemos convertir todo el trabajo en calor. Nunca al revés. El ejemplo más importante, y que es el que produce que casi cualquier proceso aparezca como irreversible, es la fricción; no importa en que dirección realicemos un proceso, la fricción siempre causa “pérdida” o disipación de energía.

Dadas las anteriores observaciones (y afirmaciones) de que esos procesos son irreversibles, la Segunda Ley se enuncia por medio de dos postulados equivalentes que consisten en especificar que los procesos inversos a los dos hechos anteriores, son imposibles. Históricamente, los enunciados radicaban en la observación empírica sobre la imposibilidad de construir máquinas de movimiento perpetuo (“de la segunda clase”, es decir, que no violen la Segunda Ley).

Enunciados empíricos de la Segunda Ley. Los dos enunciados equivalentes son debidos a Kelvin y a Clausius:

- **Postulado de Kelvin (K):** Un proceso cuyo único resultado final sea transformar calor en trabajo, con el calor extraído de una fuente que mantenga su misma temperatura durante todo el proceso, es imposible.
- **Postulado de Clausius (C):** Un proceso cuyo único resultado final sea transferir calor de un cuerpo a una temperatura dada a otro cuerpo a mayor temperatura, es imposible.

Para comprender dichos enunciados es crucial el hecho que lo que se niega es “el único resultado” del proceso. Es importante, entonces, no sólo analizar lo que le sucede al sistema en cuestión, sino también lo que ocurre con los alrededores.

Existen muchas transformaciones en las que el calor sólo se extrae de una fuente, pero el resultado final no sólo es convertirlo en trabajo sino que ocurre algo más. Por ejemplo, en una expansión isotérmica de un gas ideal la energía no cambia y, por lo tanto, el trabajo que se realiza es a costa de la extracción de calor de la fuente que mantiene la temperatura constante del gas. No se viola el enunciado de Kelvin porque ese no fue el *único* resultado: el gas se expandió también. El postulado de Kelvin está inspirado en el hecho que no es posible, de manera cíclica, extraer calor de la atmósfera (o del mar, o de la energía almacenada en la Tierra) y convertirlo en trabajo sin hacer algo más.

El enunciado de Clausius es acorde con el hecho de que si dos cuerpos están en contacto térmico y tienen diferentes temperaturas, el calor siempre fluirá del cuerpo más caliente al más frío, nunca al revés. Sin embargo, es más general que eso. Es decir, podemos considerar dos cuerpos que no estén a la misma temperatura y que no estén en contacto térmico, y que por medio de un proceso, tan complicado como se quiera, se logre transferir calor del frío al caliente. El enunciado de Clausius nos dice que esto sólo puede lograrse si ocurrió algo más, si no, es imposible.

Los postulados de Kelvin y Clausius son equivalentes. La manera de mostrarlo es hallando que si uno no se cumple, el otro tampoco. Veámos.

NO K \rightarrow NO C. Supongamos que el enunciado de Kelvin no es cierto. Podemos entonces convertir en trabajo el calor extraído de una fuente a temperatura T_1 como único resultado. Por fricción todo este trabajo puede convertirse en calor y transferirlo a una fuente a temperatura $T_2 > T_1$. Es decir, logramos transferir calor de un cuerpo a temperatura T_1 a otro a temperatura $T_2 > T_1$ como único resultado. Esto es una violación al enunciado de Clausius.

NO C \rightarrow NO K. Supongamos que el enunciado de Clausius no es cierto. Sea una máquina de Carnot (de gas ideal) operando entre dos temperaturas $T_H > T_L$. Recordamos que $W_T = Q_{in} + Q_{out}$ donde Q_{in} es el calor que la fuente T_H cede al sistema, mientras que Q_{out} es el calor que el sistema cede a la fuente T_L . Como el enunciado de Clausius no es válido, podemos transferir una cantidad de calor Q_{in} de T_L a T_H como único resultado. Notamos que la fuente T_H recibió y cedió la misma cantidad de calor y quedo igual. El sistema operó en un ciclo y quedó igual también. Por lo tanto, como único resultado, se

realizó trabajo a costa del calor $Q_{in} - |Q_{out}|$ que se extrajo de la fuente a temperatura T_L . Esto es una violación al postulado de Kelvin.

Ciclo de Carnot con sustancias arbitrarias. La discusión de la sección 10 es sólo justificable si el sistema que realiza el ciclo es un gas ideal. Supongamos ahora un ciclo de Carnot con una sustancia arbitraria, no ideal. Por cuestión de rigor, llamemos t_1 a la temperatura empírica de la fuente “caliente” y t_2 a la “fría”. El ciclo es el mismo, expansión isotérmica a t_1 , expansión adiabática de t_1 a t_2 , seguido de compresiones isotérmica a t_2 y adiabática de t_2 a t_1 , con todos esos procesos siendo reversibles. Como no conocemos la ecuación de estado de la sustancia, no podemos calcular las cantidades de calor y trabajo en cada parte (i.e. estrictamente no podemos dibujarlo en un diagrama $p - V$!). Sin embargo, podemos mostrar lo siguiente: Si al final del ciclo el sistema hace trabajo, es decir $W_T < 0$, entonces $Q_1 > 0$ y $Q_2 < 0$, donde los subíndices indican con cuál fuente se hizo la transferencia. Es decir, mostraremos que el sistema absorbe Q_1 de la fuente a t_1 y cede Q_2 a la fuente a t_2 .

Demostración: Contrario al enunciado, supongamos que $Q_2 \geq 0$. Es decir, suponemos que el sistema absorbió Q_2 de la fuente a t_2 . Ahora ponemos las dos fuentes en contacto térmico, y como $t_1 > t_2$, dejamos fluir calor de la primera a la segunda hasta que la fuente t_2 haya absorbido una cantidad Q_2 de la fuente a t_1 . La fuente a t_2 queda igual que al principio y hemos logrado que el calor $Q_1 - |Q_2|$ extraído de la fuente a t_1 se haya convertido en trabajo como único resultado, en franca violación al postulado de Kelvin. Por lo tanto, la suposición es incorrecta y $Q_2 < 0$, es decir el sistema cede tal calor a la fuente a t_2 . Como, por hipótesis, $W_T < 0$, se sigue de la Primera Ley que $Q_1 = -W_T - Q_2 > 0$. QED. Como una simple consecuencia, hallamos que la eficiencia es

$$\eta = \frac{|W_T|}{Q_1} = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1}. \quad (116)$$

Eficiencias de las máquinas reversibles e irreversibles. Ahora mostraremos dos resultados fundamentales: Dadas dos fuentes $t_1 > t_2$, (1) todas las máquinas de Carnot reversibles operando entre entre dichas fuentes tienen la misma eficiencia. (2) Todas las máquinas de Carnot no reversibles operando entre dichas fuentes tienen una eficiencia menor que las reversibles. Enunciamos el problema de la siguiente manera:

Sean dos fuentes a t_1 y t_2 con $t_1 > t_2$. Sean dos máquinas de Carnot con diferentes sistemas operando entre dichas fuentes. Sean W_T , Q_1 y Q_2 los correspondientes a la primera máquina que se sabe es reversible, y sean W'_T , Q'_1 y Q'_2 los correspondientes a la segunda máquina que no es necesariamente reversible. Los siguientes enunciados son ciertos:

(I) Si la primera máquina es reversible,

$$\frac{Q_1}{|Q_2|} \geq \frac{Q'_1}{|Q'_2|}. \quad (117)$$

(II) Si la segunda máquina también es reversible,

$$\frac{Q_1}{|Q_2|} = \frac{Q'_1}{|Q'_2|}. \quad (118)$$

Demostración: Primero, usando la Primera Ley, establecemos que en un ciclo se cumple que

$$-W_T = Q_1 + Q_2 \quad (119)$$

y

$$-W'_T = Q'_1 + Q'_2. \quad (120)$$

Segundo, notamos que con la precisión necesaria, podemos aproximar el cociente de los calores Q_1 y Q'_1 como

$$\frac{|Q_1|}{|Q'_1|} = \frac{N'}{N}, \quad (121)$$

donde N y N' son dos números enteros positivos.

Consideremos ahora N' ciclos de la máquina no necesariamente reversible y N ciclos de la máquina reversible, pero operada en *reversa* (esto se puede hacer porque la máquina es reversible). En este caso $W_T > 0$, se hace trabajo sobre el sistema; $Q_2 > 0$, el sistema absorbe calor de la fuente a t_2 ; y $Q_1 < 0$, el sistema cede calor a la fuente a t_1 . La máquina no necesariamente reversible opera en la dirección positiva, es decir, $W'_T < 0$, $Q'_1 > 0$ y $Q'_2 < 0$.

Después de los N y N' ciclos, se tiene el siguiente balance:

- El trabajo total es

$$W_{total} = NW_T + N'W'_T, \quad (122)$$

y resaltamos que no sabemos, a priori, el signo de W_{total} .

- El calor cedido o absorbido por la fuente a t_1 ,

$$Q_{total}^{(1)} = NQ_1 + N'Q'_1. \quad (123)$$

Usando la suposición entre los calores Q_1 y Q'_1 , dada por la ec.(121), hallamos que

$$Q_{total}^{(1)} = -N|Q_1| + N'Q'_1 = 0. \quad (124)$$

Es decir, la fuente cedió y absorbió la misma cantidad de calor.

- El calor cedido o absorbido por la fuente a t_2 ,

$$Q_{total}^{(2)} = NQ_2 + N'Q'_2. \quad (125)$$

De manera similar al trabajo total, no sabemos a priori el signo de esta cantidad de calor. La Segunda Ley resuelve el problema. Veámos.

Usando la Primera Ley hallamos que debe cumplirse que

$$-W_{total} = Q_{total}^{(1)} + Q_{total}^{(2)}, \quad (126)$$

pero como $Q_{total}^{(1)} = 0$, tenemos el resultado

$$-W_{total} = Q_{total}^{(2)}. \quad (127)$$

Si $W_{total} < 0$, concluimos que como único resultado final de los N ciclos en reversa de la máquina reversible y los N' ciclos de la máquina no necesariamente reversible, logramos convertir en trabajo una cantidad de calor $Q_{total}^{(2)}$ extraída de la fuente a t_2 . Esto es una violación al enunciado de Kelvin de la Segunda Ley. Por lo tanto, los signos deben ser,

$$W_{total} \geq 0 \quad \text{y} \quad Q_{total}^{(2)} \leq 0. \quad (128)$$

Esto implica a su vez que

$$\begin{aligned} NQ_2 + N'Q'_2 &\leq 0 \\ NQ_2 - N'|Q'_2| &\leq 0. \end{aligned} \quad (129)$$

Es decir,

$$\begin{aligned} \frac{N}{N'} &\leq \frac{|Q'_2|}{|Q_2|} \\ \frac{|Q'_1|}{|Q_1|} &\leq \frac{|Q'_2|}{|Q_2|}, \end{aligned} \quad (130)$$

donde usamos la suposición de la ec.(121) en la segunda línea. Rearreglando la desigualdad arribamos al resultado buscado (I), dado por la ec.(117):

$$\frac{|Q_1|}{|Q_2|} \geq \frac{|Q'_1|}{|Q'_2|}. \quad (131)$$

Si la segunda máquina es reversible, podemos intercambiar el papel de las dos máquinas en la demostración anterior y hallaríamos,

$$\frac{|Q'_1|}{|Q'_2|} \geq \frac{|Q_1|}{|Q_2|}. \quad (132)$$

Por lo tanto, si las dos son reversibles, combinamos las dos expresiones anteriores y arribamos al resultado buscado (II) dado por la ec.(118):

$$\frac{|Q'_1|}{|Q'_2|} = \frac{|Q_1|}{|Q_2|}. \quad (133)$$

La resultado anterior tiene como *primera* consecuencia que *todas* las máquinas de Carnot reversibles operando entre las mismas fuentes con temperaturas t_1 y t_2 , tienen la misma eficiencia:

$$\begin{aligned}\frac{|Q'_1|}{|Q'_2|} &= \frac{|Q_1|}{|Q_2|} \\ 1 - \frac{|Q'_1|}{|Q'_2|} &= 1 - \frac{|Q_1|}{|Q_2|} \\ \eta' &= \eta.\end{aligned}\tag{134}$$

Sin embargo, si una es reversible y la otra no, hallamos,

$$\begin{aligned}\frac{|Q'_1|}{|Q'_2|} &\geq \frac{|Q_1|}{|Q_2|} \\ 1 - \frac{|Q'_1|}{|Q'_2|} &\leq 1 - \frac{|Q_1|}{|Q_2|} \\ \eta' &\leq \eta.\end{aligned}\tag{135}$$

Es decir, las máquinas irreversibles operando entre las mismas fuentes tienen una eficiencia menor o igual que las reversibles.

La temperatura termodinámica absoluta. La *segunda* consecuencia del resultado (I), ec.(117), es que nos permite definir una temperatura absoluta. Note que la relación (I) nos dice que la razón $|Q_1|/|Q_2|$ es la *misma* para todas las máquinas sin importar de que sustancia o material estén construidas. Esto nos indica que tal razón sólo puede ser función de las temperaturas t_1 y t_2 de las fuentes y no de los detalles del material. Es decir,

$$\frac{|Q_1|}{|Q_2|} = f(t_1, t_2).\tag{136}$$

Mostraremos ahora que la función $f(t_1, t_2)$ tiene la siguiente propiedad,

$$f(t_1, t_2) = \frac{f(t_1, t_0)}{f(t_2, t_0)}\tag{137}$$

para cualquier temperatura arbitraria t_0 . Considere dos ciclos de Carnot reversibles, C_1 y C_2 , que operan entre las temperaturas t_0 , t_1 y t_2 de la siguiente manera. La máquina C_1 absorbe una cantidad de calor Q_1 de la fuente a t_1 y cede calor Q_0 a la fuente a t_0 , realizando trabajo. La máquina C_2 opera en reversa, por medio de trabajo sobre la máquina, absorbe una cantidad de calor Q_1 de la fuente a t_1 y cede una cantidad de calor Q_0 a la fuente a t_0 , ; vea la figura 14A. De acuerdo con la expresión (139), las siguiente relaciones se cumplen,

$$\frac{|Q_1|}{|Q_0|} = f(t_1, t_0)\tag{138}$$

y

$$\frac{|Q_2|}{|Q_0|} = f(t_2, t_1).\tag{139}$$

Dividiendo las expresiones anteriores obtenemos,

$$\frac{|Q_1|}{|Q_2|} = \frac{f(t_1, t_0)}{f(t_2, t_0)}. \quad (140)$$

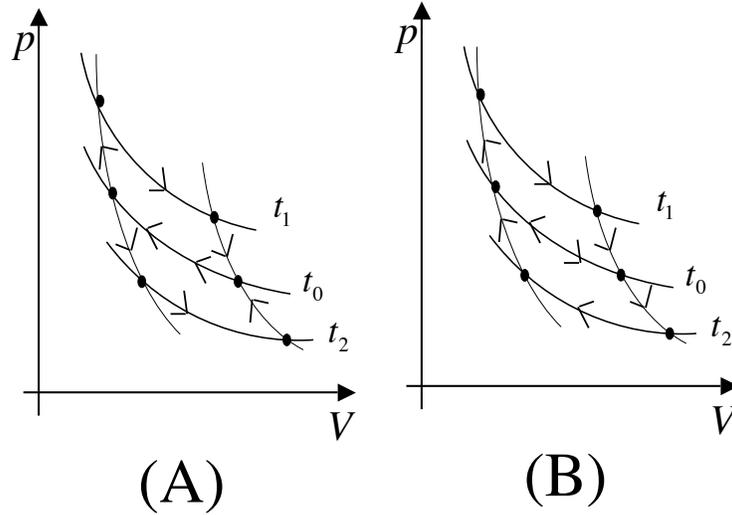


Figura 14: (A) El ciclo C_1 opera en la dirección positiva entre t_1 y t_0 . El ciclo C_2 opera en reversa, o dirección negativa, entre t_0 y t_1 . (B) Los dos ciclos C_1 y C_2 operan en la dirección positiva.

Ahora operamos de nuevo las dos máquinas C_1 y C_2 , la primera igual que antes, pero la segunda esta vez en la dirección positiva; vea la figura 14B. Note que la fuente a t_0 cede y absorbe la misma cantidad Q_0 , quedando sin cambio, y por lo tanto, el resultado es un ciclo de Carnot operando entre t_1 y t_2 , absorbiendo Q_1 de la primera y cediendo Q_2 a la segunda. Por lo tanto, se obtiene

$$\frac{|Q_1|}{|Q_2|} = f(t_1, t_2). \quad (141)$$

Combinando esta expresión con la anterior, (140), obtenemos la relación buscada, ecuación (137). *QED*.

Debido a que la temperatura t_0 es completamente arbitraria, es claro que el cociente de la expresión (137) debe ser *independiente* de t_0 . Es decir, debe cumplirse que

$$f(t_1, t_2) = \frac{\theta(t_1)}{\theta(t_2)}, \quad (142)$$

donde $\theta(t)$ es una función desconocida de t . Sin embargo, hallamos que $f(t_1, t_2)$ es el cociente de la *misma* función evaluada en t_1 y t_2 . La función $\theta(t)$ no puede determinarse ya que hemos usado t como una temperatura empírica referida a una escala o termómetro arbitrario (i.e. haciendo uso sólomente del concepto de equilibrio térmico).

Es claro que en vez de usar t podemos usar directamente el valor de θ como la “temperatura”. Al mismo tiempo notamos que θ no está únicamente determinada ya que si la multiplicamos por una constante arbitraria K , la relación (142) se mantiene invariante. Esto nos indica simplemente que podemos usar diferentes escalas para la temperatura. Podemos fijarla de una vez por todas usando la escala de Celcius que nos dice existen 100 unidades (o grados) entre el punto de fusión y de ebullición del agua a 1 atmósfera de presión.

Los anteriores resultados tienen la siguiente y profunda consecuencia. Si ahora consideramos una máquina de Carnot de un gas ideal operando entre las mismas fuentes t_1 y t_2 , sabemos que el cociente $|Q_1|/|Q_2|$ está dado por, vea la ec.(114),

$$\frac{|Q_1|}{|Q_2|} = \frac{T_1}{T_2}, \quad (143)$$

donde T_1 y T_2 son las temperaturas del gas ideal, cuando éste está en equilibrio con las fuentes t_1 y t_2 ; y recordamos que la temperatura de gas ideal está definida como el valor de pV/Nk medido con un termómetro de gas. Esto nos indica que *siempre* podemos usar el valor de θ en la ecuación (142) como el de T del gas ideal. Es decir, podemos usar la misma escala y afirmar que

$$\theta = T. \quad (144)$$

Esto nos garantiza que podemos usar a T como la *temperatura absoluta*.

Es interesante notar que la temperatura absoluta o de Kelvin que usamos tiene en sí una gran arbitrariedad: depende fuertemente de la constante k de Boltzmann. Si le diéramos a k un valor completamente arbitrario en unidades completamente arbitrarias, tendríamos otra temperatura. Podríamos hasta definirla de manera no lineal como función de otra variable, i.e. $T = T(t)$, etc. Lo importante es que el producto kT tiene unidades de energía sin importar la escala ni el valor de k . Así, lo más “natural” debería ser $k = 1$, sin unidades. En este caso, la temperatura tendría unidades absolutas de energía. Este es el punto de vista adoptado en los textos de física de Landau y Lifshitz. Sin embargo, la tradición de medir a la temperatura en términos de grados Kelvin está tan arraigada en nuestra cultura científica y tecnológica que nos seguiremos apegando a ella.

12. La desigualdad de Clausius

La desigualdad de Clausius es consecuencia directa de la Segunda Ley. Es un resultado tan importante que merece una discusión detallada. Veremos más adelante que dicha desigualdad tiene, al menos, dos consecuencias fundamentales. La primera es que da lugar al concepto de la entropía como variable de estado; y la segunda, es que nos permite reformular la Segunda Ley en términos de dicha variable. Esta formulación de la Segunda Ley es la más útil y práctica.

La desigualdad de Clausius puede establecerse de la siguiente manera. Sea un sistema S que realiza un ciclo, obteniéndose una cantidad de trabajo W_S . Durante tal proceso el sistema intercambia calor con n fuentes a temperaturas T_1, T_2, \dots, T_n . Sean Q_1, Q_2, \dots, Q_n , las cantidades de calor que el sistema intercambia con dichas fuentes. Los signos de dichas cantidades pueden ser positivos o negativos. Debe ser claro que si el sistema realiza un ciclo, algunas de las cantidades de calor deben ser positivas y otras negativas; es decir, no todas pueden ser positivas ni todas pueden ser negativas. Mostraremos que en el ciclo se cumple que

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0. \quad (145)$$

Como parte de su demostración, hallaremos que si el proceso es reversible la igualdad se cumple.

Demostración. Considere que además de las n fuentes de calor mencionadas, se tiene una fuente de calor adicional con temperatura T_0 arbitraria. Dada esta fuente, se construyen n máquinas de Carnot reversibles C_i que operan entre las fuentes a T_0 y T_i con las siguientes propiedades: La máquina C_i realiza un ciclo entre las fuentes a T_0 y T_i ; sea Q_{i0} la cantidad de calor transferida entre la máquina i y la fuente a T_0 ; la máquina C_i es diseñada tal que transfiere a la fuente a T_i el calor $-Q_i$; vea la Figura 15.

Se tienen dos posibles casos: i) Supongamos $Q_i > 0$. Es decir, la fuente a T_i cede calor al sistema S . Entonces, la máquina C_i se diseña tal que absorbe $Q_{i0} > 0$ de la fuente a T_0 y cede $-Q_i < 0$ a la fuente a T_i ; de paso, se realiza trabajo W_i . El signo de este último depende si $T_0 > T_i$, en cuyo caso $W_i > 0$; si $T_0 < T_i$ entonces $W_i < 0$. Estas dos situaciones pueden realizarse porque el ciclo es reversible. ii) Supongamos $Q_i < 0$. En este caso la máquina C_i es diseñada tal que cede una cantidad de calor $Q_{i0} < 0$ a la fuente a T_0 , mientras que absorbe una cantidad de calor $-Q_i > 0$ de la fuente a T_i ; de nuevo, se realiza trabajo W_i cuyo signo depende de la relación entre T_0 y T_i . Notamos que sin importar el signo de las cantidades de calor, se obtiene que

$$\frac{Q_{i0}}{Q_i} = \frac{T_0}{T_i}, \quad (146)$$

sin el uso de valores absolutos. O sea que si $Q_i > 0$ entonces $Q_{i0} > 0$; y si $Q_i < 0$ entonces $Q_{i0} < 0$.

Veámos ahora el balance de la energía después de un ciclo. Considerando como un sistema cerrado al conjunto compuesto por el cuerpo S , las n fuentes a T_i , la fuente a

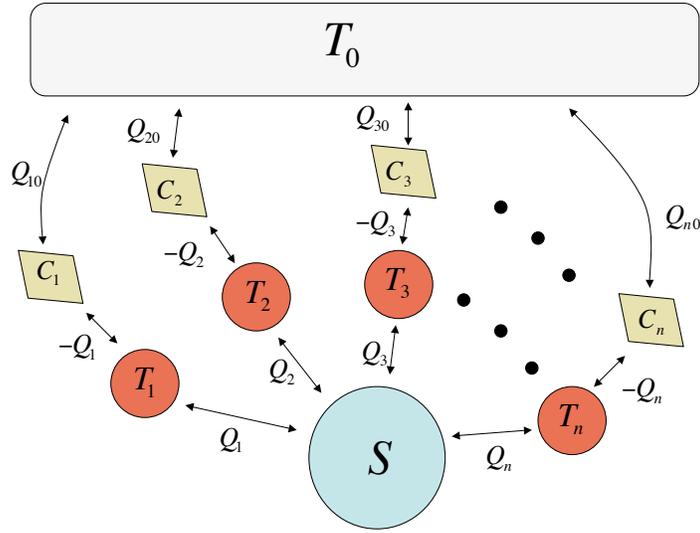


Figura 15: Esquema para la demostración de la Desigualdad de Clausius.

T_0 , las n máquinas de Carnot C_i y el agente externo que realiza, o sobre el que se realiza trabajo, el cambio total de la energía es cero. En particular, notamos que el cambio de la energía del sistema S y de las n máquinas de Carnot C_i es cero porque realizan un ciclo. Notamos también que el cambio de la energía de cada una de las fuentes a T_i es cero: cada fuente transfiere Q_i al sistema S pero dicha cantidad es reestablecida por el ciclo C_i al transferirle $-Q_i$ a dicha fuente. Sin embargo, la fuente a T_0 sí transfiere una cantidad neta de calor al resto del sistema completo, dada por

$$Q_0 = \sum_{i=1}^n Q_{i0}, \quad (147)$$

y esta cantidad de calor se transforma en trabajo,

$$W_T = W_S + \sum_{i=1}^n W_i. \quad (148)$$

La Primera Ley nos indica que debe cumplirse que

$$Q_0 + W_T = 0. \quad (149)$$

Es decir, hallamos que el trabajo obtenido es a expensas del calor cedido o absorbido por la fuente a T_0 . La Segunda Ley nos indica que debe cumplirse que $W_T \geq 0$, ya que lo contrario, $W_T < 0$, es una violación al enunciado de Kelvin. Esto implica que

$$Q_0 = -W_T \leq 0, \quad (150)$$

y usando la expresión (147), mas el hecho que las temperaturas han sido definidas como positivas, obtenemos

$$\frac{Q_0}{T_0} = \sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0. \quad \text{QED} \quad (151)$$

Si todos los procesos involucrados son reversibles, podemos operar todos los procesos en *reversa*, y todas las cantidades de calor y trabajo cambian de signo. En este caso, obtenemos

$$-\frac{Q_0}{T_0} = -\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0. \quad (152)$$

Por lo tanto, para un ciclo reversible de S se cumple que

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} = 0 \quad \text{ciclo reversible.} \quad (153)$$

En la siguiente sección usaremos este último resultado para introducir el concepto de la entropía, y asistidos por la desigualdad de Clausius, ec. (145), reformularemos la Segunda Ley en términos de propiedades de dicha función.

13. La entropía

En la sección anterior mostramos que la desigualdad de Clausius establece que

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0 \quad (154)$$

para un sistema que realiza un ciclo. La igualdad se cumple para procesos *reversibles*, y en ese caso, T_i es tanto la temperatura de la fuente como la del sistema mientras intercambian la cantidad de calor Q_i . Si ahora consideramos un ciclo arbitrario pero reversible, como el de la Figura 12, el número de fuentes térmicas constituye, en general, un continuo y se tiene que para una fuente a temperatura T , la cantidad de calor transferida es dQ . Así, para un ciclo reversible, se tiene que

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0 \quad \text{ciclos reversibles.} \quad (155)$$

Si el ciclo es irreversible, pero se tiene un continuo de fuentes, escribiremos,

$$\oint \left(\frac{dQ}{T} \right)_{irrev} \leq 0 \quad \text{ciclos irreversibles} \quad (156)$$

para hacer manifiesto que el ciclo es irreversible y que depende del proceso. Esto será más claro abajo. Es también importante señalar que para los ciclos irreversibles, la temperatura T que aparece en la integral de (156) es la de la fuente y no necesariamente la del sistema T' con el que intercambia la cantidad de calor dQ . Si $dQ > 0$, se debe cumplir que $T \geq T'$, y si $dQ < 0$ entonces $T \leq T'$, de acuerdo a la Segunda Ley.

Concentrémonos en el caso de procesos reversibles. De acuerdo a nuestra discusión de las secciones 5 y 6, cuando se tiene que la integral de una cantidad en un ciclo es cero, el integrando puede expresarse en términos de una diferencial exacta de una variable de estado. Es decir, la expresión (155) nos indica que el integrando es una diferencial exacta que denotamos como

$$dS = \frac{dQ}{T}, \quad (157)$$

mientras que dQ es inexacta.¹¹ S es entonces una variable de estado, que llamamos la *entropía* del estado termodinámico en cuestión. Para ser más precisos, como dQ/T es una diferencial exacta, podemos definir,

$$S(B) - S(A) = \int_A^B \frac{dQ}{T}, \quad (158)$$

donde A y B son dos estados arbitrarios del sistemas. La expresión anterior nos indica que el resultado de la integral no depende de la trayectoria de ésta, sino sólo de los estados inicial y final; esto es, por supuesto, lo que significa que dS sea una diferencial

¹¹Esto es análogo al hecho que mientras dW es inexacta, $dV = -dW/p$ es exacta.

exacta y que S es una variable de estado. La expresión (158) nos dice, estrictamente, que la identificación de la entropía por medio de (157) sólo permite conocer *diferencias* de entropías, pero no su valor absoluto. Podemos, siempre, usar un estado termodinámico arbitrario O como referencia y definir la entropía del estado A como

$$S(A) = \int_O^A \frac{dQ}{T}. \quad (159)$$

Así, dependiendo del estado de referencia tendremos diferentes valores de la entropía del estado A , aunque debe ser claro que las diferencias de entropías son independientes de la elección de dicho estado de referencia. Es importante resaltar que la Segunda Ley sólo nos permite introducir el concepto de la entropía con esta ambigüedad. Sin embargo, cuando estudiemos la Tercera Ley de la Termodinámica, hallaremos que tal ambigüedad no existe ya que el estado de cero temperatura $T = 0$ tiene entropía cero también y, por lo tanto, éste puede escogerse siempre como el estado de referencia. A reserva de discutir la Tercera Ley, supondremos a partir de ahora que la entropía de un estado es una cantidad absoluta y que es una variable de estado, como lo indica (157).

Es muy importante hacer mención que la entropía es una cantidad que, estrictamente, sólo está definida para estados de equilibrio termodinámico. Esto sigue del hecho que su deducción requiere de que los procesos considerados sean reversibles, vea las ecuaciones (155), (157) y (158). Cómo definirla de manera precisa para procesos arbitrarios fuera de equilibrio, sigue siendo un problema de frontera. Aunque la temperatura y la presión, estrictamente también requieren que el estado esté en equilibrio para su correcto uso, no todas las variables termodinámicas tienen esta propiedad. Por ejemplo, la energía, el número de partículas y el volumen de un sistema tienen sentido esté o no el sistema en equilibrio. Veremos más adelante que si en un proceso los estados inicial y final de un sistema son de equilibrio, la termodinámica nos permite calcular el cambio de sus variables termodinámicas, sin importar si el proceso fue reversible o no.

Extensividad de la entropía. Como ya lo mencionamos anteriormente, la energía de un sistema macroscópico puede ser considerada como una cantidad extensiva. También, hallamos que el trabajo reversible $dW = -pdV$ es una cantidad extensiva porque V lo es y p es intensiva. Es evidente, por lo tanto, que el calor es una cantidad extensiva. Por ejemplo, si necesitamos una cantidad de calor Q para calentar un cuerpo de masa M de una temperatura T_0 a una temperatura T_1 , es claro que si el duplicamos la masa del cuerpo, tendremos que duplicar la cantidad de calor para realizar el mismo efecto. Como la temperatura es intensiva, la expresión (157) implica, por lo tanto, que la entropía es una cantidad extensiva.

La Segunda Ley expresada en términos de los cambios de la entropía. Esta es la propiedad más importante de la entropía. Considere un ciclo que procede de un estado A a un estado B por medio de un proceso irreversible, y de B a A por medio de un proceso reversible, vea la Figura 16. La desigualdad de Clausius no permite realizar el

siguiente cálculo

$$\int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_{irrev} + \int_B^A \frac{dQ}{T} \leq 0 \quad (160)$$

$$\int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_{irrev} + S(A) - S(B) \leq 0 \quad (161)$$

$$\rightarrow S(B) - S(A) \geq \int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_{irrev} . \quad (162)$$

Es aquí donde es importante apuntar que la integral sobre la parte irreversible sigue dependiendo del *proceso*, es decir, que su integrando no es una variable de estado; en otras palabras,

$$\int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_{irrev} \neq - \int_B^A \left(\frac{dQ}{T} \right)_{irrev} . \quad (163)$$

Si fueran iguales, sería un proceso reversible! Verifíquelo.

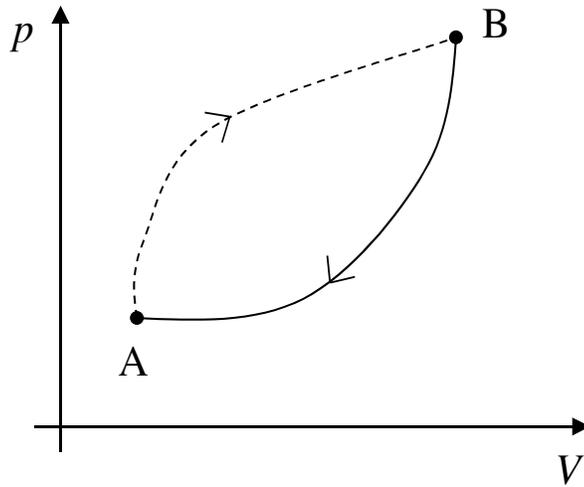


Figura 16: Proceso $A \rightarrow B$ irreversible. Proceso $B \rightarrow A$ reversible.

La expresión (162) nos dice que el cambio de la entropía entre dos estados de equilibrio siempre es mayor o igual que la integral de dQ/T de cualquier proceso irreversible que los una. Obviamente, la igualdad se cumple si unimos los estados A y B por medio de un proceso reversible. Más adelante en el curso explotaremos la desigualdad (162) tal y como está. Por el momento, consideremos que el sistema en cuestión sea *cerrado* y que

ocurre un proceso, no necesariamente reversible, que lo lleva de A a B . Como el sistema permanece cerrado, no es capaz de intercambiar calor con sus alrededores. Esto nos dice que $dQ = 0$ en (162) y, por lo tanto,

$$S(B) - S(A) \geq 0 \quad \text{cualquier proceso de un sistema cerrado.} \quad (164)$$

En palabras:

En cualquier proceso de un sistema cerrado, entre dos estados de equilibrio, la entropía o se mantiene igual o aumenta; nunca disminuye.

Este enunciado es equivalente a los enunciados de Kelvin y Clausius de la Segunda Ley, y es la propiedad más importante de la entropía. Es relevante recalcar que el sistema debe permanecer cerrado durante el proceso; si interactúa con sus alrededores, la entropía del sistema puede aumentar o disminuir; sin embargo, la entropía total del sistema y los alrededores siempre aumentará o se quedará igual.

Si la entropía de un sistema cerrado permanece constante en un proceso, el proceso es reversible. Si aumenta, el proceso es irreversible:

$$\Delta S = S(B) - S(A) = 0 \quad \text{proceso reversible} \quad (165)$$

$$\Delta S = S(B) - S(A) > 0 \quad \text{proceso irreversible} \quad (166)$$

Hacemos énfasis en la severa consecuencia de este último enunciado: si $S(B) > S(A)$ en un sistema cerrado, no existe ningún proceso que lleve al sistema de A a B .

Una consecuencia inmediata de la Segunda Ley es que si se tiene un sistema cerrado (con valores dados de la energía, el número de partículas y el volumen) y la entropía ha alcanzado su máximo valor posible, el sistema ya no puede sufrir ninguna transformación; si lo hiciera, resultaría en una disminución de la entropía. Dicho de otra forma, el estado más estable es el estado de máxima entropía. En concordancia con nuestra discusión sobre los estados de equilibrio termodinámico como aquellos que alcanza un sistema cerrado, consistente con la condiciones externas prevalecientes, identificamos al estado de equilibrio termodinámico como el más estable, o sea, el de máxima entropía.

Más adelante estudiaremos diferentes clases de procesos espontáneos que ocurren en un sistema cerrado al liberar alguna restricción interna y verificaremos que la entropía aumenta al alcanzar el estado final consistente con las restricciones prevalecientes. Tales procesos espontáneos son, claramente, irreversibles.

14. La entropía como una relación fundamental

Para procesos reversibles, hallamos que el calor transferido en un proceso infinitesimal es

$$dQ = TdS. \quad (167)$$

Esta relación nos permite expresar el cambio de la energía para procesos reversibles en términos de variables de estado del sistema en cuestión; es decir,

$$\begin{aligned} dE &= dQ + dW \\ &= TdS - pdV, \end{aligned} \quad (168)$$

y reiteramos que este cambio es a $N = \text{constante}$. Más abajo permitiremos cambios de esta variable también. Por el momento, observamos de la expresión (168) que considerando a la energía como función de las variables S , V y N , es decir $E = E(S, V, N)$, y dado que

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{V,N} dS + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S,N} dV + \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{S,V} dN, \quad (169)$$

obtenemos

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{V,N} \quad (170)$$

y

$$p = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S,N}. \quad (171)$$

Introducimos aquí el concepto de *potencial químico* por medio de la relación,

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{S,V}, \quad (172)$$

que nos dice que en aún en ausencia de transferencia de calor y de trabajo, la energía puede cambiar si existe una transferencia de partículas o masa entre el sistema y sus alrededores. Se le llama a éste “trabajo químico”. De la expresión anterior, observamos que el potencial químico es una cantidad intensiva. Otros aspectos físicos de esta cantidad irán apareciendo conforme avancemos en el curso.

Por lo tanto, en general, para procesos reversibles la Primera Ley es

$$dE = TdS - pdV + \mu dN, \quad (173)$$

donde las funciones T , p y μ están dadas por (170), (171) y (172). La expresión de la Primera Ley puede resolverse para la entropía obteniéndose,

$$dS = \frac{1}{T}dE + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN. \quad (174)$$

El significado de esta expresión es de suma importancia. Recordamos que una de las hipótesis es que E , V y N son suficientes para denotar el estado termodinámico de un fluido simple (i.e. de una sola especie química). Notamos que E , V y N son cantidades que siempre están definidas sin importar si el sistema está en equilibrio termodinámico o no. No así con la entropía, que sólo está definida si el cuerpo ha alcanzado el equilibrio. Por lo tanto, la expresión (157) nos indica que, una vez que el sistema está en equilibrio, existe la variable de estado entropía que es función de E , V y N , es decir, $S = S(E, V, N)$. Llamamos a esta dependencia una *relación fundamental* pues contiene *toda* la información termodinámica sobre el sistema. Del hecho que $S = S(E, V, N)$, inmediatamente se tiene que

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N} dE + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E,N} dV + \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E,V} dN \quad (175)$$

de donde hallamos que

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N}, \quad (176)$$

$$\frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E,N} \quad (177)$$

y

$$\frac{\mu}{T} = - \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E,V}. \quad (178)$$

Es decir, dado el estado (E, V, N) y conociendo la entropía del sistema *como función* de esas variables, obtenemos la temperatura $T(E, V, N)$, la presión $p(E, V, N)$ y el potencial químico $\mu(E, V, N)$ de dicho estado. De la misma manera, cualquier otra propiedad termodinámica del estado puede hallarse conociendo $S = S(E, V, N)$. Por ejemplo, la capacidad calorífica a volumen constante. Esta función está definida como

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V,N}. \quad (179)$$

De la expresión de la temperatura $T = T(E, V, N)$ obtenida de (176), resolvemos para $E = E(N, T, V)$ y a esta podemos derivarla con respecto a T y obtener C_V . Se deja como ejercicio al lector mostrar que C_V puede hallarse también como

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,N}. \quad (180)$$

Es muy importante recalcar que la relación fundamental es S como función de E , V y N . Es decir, si conociéramos por ejemplo, $S = S(T, V, N)$ no podríamos hallar toda la termodinámica del sistema; esa no es una relación fundamental. Evidentemente, como la Primera Ley puede usarse en términos de dE o dS , es claro que $E = E(S, V, N)$ tiene la misma información matemática que $S = S(E, V, N)$. Es decir, $E = E(S, V, N)$

es también una relación fundamental. Más adelante estudiaremos cómo hallar relaciones fundamentales en términos de (T, V, N) y otras combinaciones de variables de estado.

Resaltamos que hemos sido tácitos en la unicidad de los estados termodinámicos. Es decir, debemos ser explícitos en el hecho que dado el estado (E, V, N) del sistema, suponemos que existe un sólo valor de S , T , p y N del estado. Como analizaremos más adelante, este requerimiento, en conjunción con la Segunda Ley, impone propiedades a S como función de (E, V, N) . Hallaremos que S debe ser una función monótona y cóncava de sus variables.

15. Entropía de los gases ideales

Dado nuestro conocimiento empírico de los gases ideales, es decir $pV = NkT$ y $E(N, V, T) = C_V T$, con $C_V = 3NkT/2$ para gases monoatómicos o $C_V = 5NkT/2$ para gases diatómicos, con $C_p = C_V + Nk$, podemos hallar de manera sencilla la forma de la entropía para un par de casos que suelen ser muy útiles.

Del cambio de la entropía a $N = \text{constante}$, vea la ec.(174), y usando los resultados de los gases ideales, obtenemos

$$\begin{aligned} dS &= \frac{1}{T}dE + \frac{p}{T}dV \\ &= C_V \frac{dT}{T} + Nk \frac{dV}{V}. \end{aligned} \quad (181)$$

Como C_V es una constante (a N constante) podemos integrar la expresión anterior y obtenemos

$$S(V, T) = C_V \ln T + Nk \ln V + \text{constante}. \quad (182)$$

Si deseamos expresar la entropía en términos de p y T en lugar de V y T (a N constante), usamos la ecuación de estado del gas ideal $pV = NkT$ y resolvemos V como función de p y T :

$$S(p, T) = C_V \ln T + Nk \ln \frac{NkT}{p} + \text{constante}. \quad (183)$$

Esta ecuación puede escribirse como

$$S(p, T) = C_V \ln T + Nk \ln T - Nk \ln p + (Nk \ln Nk + \text{constante}). \quad (184)$$

Usando la relación entre las capacidades caloríficas de los gases ideales dada por la ecuación y tomando en cuenta que N es constante, obtenemos

$$S(p, T) = C_p \ln T - Nk \ln p + \text{constante}'. \quad (185)$$

donde *constante* es diferente de *constante'* pero ambas son constantes.

16. Consecuencias del máximo de la entropía en un sistema cerrado

Considere un sistema cerrado compuesto por n subsistemas (separados entre sí por paredes diatérmicas y/o no rígidas y/o permeables). Sean E , V y N la energía, el volumen y el número de partículas del sistema cerrado. La propiedad de extensividad de tales variables implica

$$\begin{aligned} E &= E_1 + E_2 + \dots + E_n \\ V &= V_1 + V_2 + \dots + V_n \end{aligned} \quad (186)$$

$$N = N_1 + N_2 + \dots + N_n \quad (187)$$

donde E_i , V_i , y N_i con $i = 1, 2, \dots, n$, son las variables del i -ésimo subsistema.

Sea $S_i(E_i, V_i, N_i)$ la entropía del i -ésimo subsistema. La propiedad de extensividad de la entropía, implica que la entropía S del sistema cerrado es:

$$S = S_1(E_1, V_1, N_1) + S_2(E_2, V_2, N_2) + \dots + S_n(E_n, V_n, N_n). \quad (188)$$

La Segunda Ley de la Termodinámica nos dice que, en equilibrio termodinámico, las variables (E_i, V_i, N_i) de los $i = 1, 2, \dots, n$ subsistemas, sujetas a las restricciones dadas por (187), toman valores tales que la entropía S del sistema cerrado, ec.(188), es máxima.

Este enunciado de la Segunda Ley es equivalente al otro que dice que en cualquier proceso que sufra un sistema *cerrado* la entropía nunca disminuye, es decir, o aumenta o se queda igual. Aquí distinguimos entre los tres grandes tipos de procesos que pueden ocurrir en un sistema cerrado:

(a) Procesos reversibles. Estos son procesos ideales, quasisestáticos, en los que en todo momento existe equilibrio termodinámico entre el sistema en cuestión y sus alrededores. Una de las principales idealizaciones es que durante los procesos mecánicos de trabajo no existe fricción; es decir, que existe una separación completa de los procesos de calor y trabajo. Así, la transferencia de calor sólo ocurre entre el sistema y las fuentes de calor involucradas. Esto permite que el proceso sea reversible y, por lo tanto, la entropía total, igual a la entropía del sistema más aquellas de las fuentes de calor, permanece constante. Son estos procesos los que podemos describir por curvas continuas en los diagramas $p - V$.

(b) Cambios en las condiciones externas. Para el tipo de sistemas fluidos que estamos considerando esto significa un cambio en el *volumen* V del sistema completo. Es decir, un proceso en el que sólo existe trabajo. Por Primera Ley, un cambio en V por medio de trabajo implica un cambio en la energía E . Al final del proceso, una vez que se ha restablecido el equilibrio termodinámico, la entropía del sistema cerrado aumentó o se quedó igual. Existe un proceso muy particular, el llamado proceso *adiabático*, que es aquel en el que sólo cambian las condiciones externas de manera quasisestática, pasando siempre por estados de equilibrio, y en el que tanto la entropía del sistema cerrado como las de los subsistemas, permanecen constantes. El proceso adiabático es, por tanto, un proceso reversible.

(c) Procesos espontáneos. Son los procesos que ocurren en un sistema cerrado al remover una o más de las restricciones internas que separan a los subsistemas; p. ej. una pared que era aislante se vuelve diatérmica. En estos procesos los valores (E, V, N) del sistema cerrado permanecen constantes en el proceso. Los valores (E_i, V_i, N_i) de los subsistemas se rearréglan de tal manera que S toma ahora su máximo con respecto a las nuevas restricciones entre los subsistemas. El nuevo valor de S es necesariamente mayor (o igual) que el que tenía antes de remover la restricción, ya que de lo contrario no sería el máximo. Es este tipo de procesos al que le dedicaremos el resto de esta sección. Aunque no haremos gran referencia al respecto, son estos procesos los que afectan los “mecanismos.”^{en} la vida real y que provocan que los procesos reales sean todos, esencialmente, irreversibles; un ejemplo muy claro es la fricción, es decir, al moverse un cuerpo típicamente ocurre transferencia espontánea de energía de trabajo a calor, a esto le llamamos fricción. Otro ejemplo, más sutil, es la transferencia de calor entre diferentes partes de un cuerpo que no tiene la misma temperatura en todas ellas, este proceso es espontáneo también y es irreversible. Y uno más es la mezcla de sustancias ... son estos procesos los que ocurren cuando un sistema, estando fuera de equilibrio, relaja al equilibrio.

Condiciones del máximo de la entropía. Desde un punto de vista puramente matemático, la condición del máximo de S quiere decir que las variables

$$(E_1, E_2, \dots, E_n; V_1, V_2, \dots, V_n; N_1, N_2, \dots, N_n)$$

sujetas a las condiciones (187) con (E, V, N) constantes, toman los valores

$$(\bar{E}_1, \bar{E}_2, \dots, \bar{E}_n; \bar{V}_1, \bar{V}_2, \dots, \bar{V}_n; \bar{N}_1, \bar{N}_2, \dots, \bar{N}_n)$$

tales que

$$S(\bar{E}_1, \bar{E}_2, \dots, \bar{E}_n; \bar{V}_1, \bar{V}_2, \dots, \bar{V}_n; \bar{N}_1, \bar{N}_2, \dots, \bar{N}_n)$$

dada por (188) adquiere su valor máximo.

La condición de máximo se expresa como sigue: Para cualquier cambio δE_i , δV_i , y/o δN_i , sujeto a la condición (187), el cambio en la entropía es tal que

$$\delta S = 0 \tag{189}$$

$$\delta^2 S < 0. \tag{190}$$

Como $\delta E = 0$, $\delta V = 0$ y $\delta N = 0$, las condiciones (187) implican

$$\begin{aligned} \delta E_1 + \delta E_2 + \dots + \delta E_n &= 0 \\ \delta V_1 + \delta V_2 + \dots + \delta V_n &= 0 \end{aligned} \tag{191}$$

$$\delta N_1 + \delta N_2 + \dots + \delta N_n = 0 \tag{192}$$

En lo que sigue estudiaremos sólo las consecuencias de la condición $\delta S = 0$. Hallaremos que esta condición *siempre* implica el equilibrio térmico, es decir que la temperatura es la misma en todos los subsistemas; veremos que para el caso de paredes no rígidas implica la

igualdad de las presiones, y para el caso de paredes permeables nos conduce a relaciones entre los potenciales químicos.

La condición $\delta^2 S < 0$ garantiza la estabilidad de los estados de equilibrio. Dejaremos este estudio para más adelante.

Consecuencias de la condición $\delta S = 0$ del máximo de la entropía, Una vez que hemos visto qué quiere decir la condición de máximo, analicemos ahora algunas consecuencias. Por simplicidad, analicemos primero un sistema cerrado compuesto por dos subsistemas. Así,

$$\begin{aligned} E &= E_1 + E_2 \\ V &= V_1 + V_2 \end{aligned} \quad (193)$$

$$N = N_1 + N_2 \quad (194)$$

donde E_i , V_i , y N_i con $i = 1, 2$ son las variables de los subsistemas. La entropía S del sistema cerrado es,

$$S = S_1(E_1, V_1, N_1) + S_2(E_2, V_2, N_2). \quad (195)$$

Debido a que la pared que separa los dos subsistemas puede tener mas de una restricción, analicemos los diferentes casos por separado:

i) Pared diatérmica, rígida e impermeable. En este caso V_1, V_2, N_1, N_2 permanecen siempre constantes, por lo que no existe ninguna condición sobre ellas. No así sobre las energías. La pared diatérmica permite el flujo de energía entre ellas, en forma de calor, hasta que en equilibrio toman los valores \bar{E}_1 y \bar{E}_2 . La entropía total es función de E_1 y E_2 , $S = S(E_1, E_2)$; sin embargo, la condición $E = E_1 + E_2 = \text{constante}$, nos dice que sólo una de las variables es independiente, digamos E_1 , es decir $S = S(E_1)$. Véamos la condición de máximo $\delta S = 0$ en equilibrio:

$$\delta S = \left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1} \right) \delta E_1 + \left(\frac{\partial S_2}{\partial E_1} \right) \delta E_1. \quad (196)$$

La derivada de S_2 puede escribirse como

$$\left(\frac{\partial S_2}{\partial E_1} \right) = \left(\frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right) \frac{\partial E_2}{\partial E_1} = - \left(\frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right) \quad (197)$$

donde en la segunda igualdad usamos el hecho que $E = E_1 + E_2 = \text{constante}$. Por lo tanto, en *equilibrio*

$$\delta S = \left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1} \right) \Big|_{\bar{E}_1} \delta E_1 - \left(\frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right) \Big|_{\bar{E}_2} \delta E_1 = 0. \quad (198)$$

Sin embargo, como δE_1 es arbitraria, se sigue que

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1} \right) \Big|_{\bar{E}_1} = \left(\frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right) \Big|_{\bar{E}_2}. \quad (199)$$

Recordamos ahora que la *temperatura* de cualquier sistema está dada por

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{N,V}, \quad (200)$$

es decir la derivada de S con respecto a E cuando S es función de (E, V, N) .

La condición (421) nos dice

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2} \Rightarrow T_1 = T_2 = T \quad (201)$$

es decir, la condición de máximo se traduce en el hecho que los valores \bar{E}_1 y \bar{E}_2 que las energías de los subsistemas adquieren, son tales que la temperatura de los subsistemas es la misma.

Esta condición puede extenderse a cualquier número de subsistemas separados por paredes diatérmicas. Sean n subsistemas cuyas energías son E_i , $i = 1, \dots, n$. La entropía del sistema cerrado es

$$S(E_1, \dots, E_n) = S_1(E_1) + S_2(E_2) + \dots + S_n(E_n), \quad (202)$$

sujeta a la condición

$$E_1 + E_2 + \dots + E_n = E \quad (203)$$

con $E = \text{constante}$. Para hallar la condición de máximo de la función (202) sujeta a la restricción (203), recurrimos a la técnica de los multiplicadores de Lagrange. Esta establece definir una nueva función,

$$S'(E_1, \dots, E_n; \lambda) = S(E_1, \dots, E_n) + \lambda \left(E - \sum_{i=1}^n E_i \right) \quad (204)$$

tal que no esté sujeta a la restricción (203). S' depende también de una variable adicional λ , llamada multiplicador de Lagrange, y cuyo valor está por determinarse. Se deja como un ejercicio al lector demostrar que, si $(\bar{E}_1, \bar{E}_2, \dots, \bar{E}_n)$ maximizan a S' , también lo hacen a S . Como no existe ninguna restricción para S' , el máximo de la función se encuentra con las condiciones

$$\frac{\partial S'}{\partial E_1} = 0 \quad , \quad \frac{\partial S'}{\partial E_2} = 0 \quad \dots \quad \frac{\partial S'}{\partial E_n} = 0 \quad \text{y} \quad \frac{\partial S'}{\partial \lambda} = 0. \quad (205)$$

Las primeras n condiciones nos indican que

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E_1} \right) \Big|_{\{\bar{E}_i\}} = \left(\frac{\partial S}{\partial E_2} \right) \Big|_{\{\bar{E}_i\}} = \dots = \left(\frac{\partial S}{\partial E_n} \right) \Big|_{\{\bar{E}_i\}} = \lambda, \quad (206)$$

mientras que la última

$$\bar{E}_1 + \bar{E}_2 + \dots + \bar{E}_n = E. \quad (207)$$

Usando la ecuación (202) de la entropía S , las relaciones (206) implican que las temperaturas T_i , dadas por

$$\frac{1}{T_i} = \left(\frac{\partial S_i}{\partial E_i} \right)_{V_i, N_i} \quad (208)$$

son iguales. Sea T dicha temperatura; por lo tanto el multiplicador de Lagrange es $\lambda = 1/T$. En conclusión, el máximo de la entropía S del sistema cerrado, ec.(202), implica que los subsistemas que componen al sistema cerrado tienen la misma temperatura.

ii) Pared aislante, no rígida e impermeable. Consideramos de nuevo un sistema cerrado compuesto por 2 subsistemas (la extensión a n subsistemas puede hacerse siguiendo la técnica de los multiplicadores de Lagrange, como se hizo arriba). En este caso sólo podemos afirmar que N_1 y N_2 permanecen constantes. Claramente V_1 y V_2 sí cambian. Este cambio implica que, en general y debido a la Primera Ley, existe transferencia de energía entre los subsistemas en forma de trabajo. Por lo tanto, E_1 y E_2 también cambian; la propiedad aislante de la pared sólo indica que no hay transferencia de energía entre los subsistemas en forma de calor. Debido a las restricciones (194), la entropía total sólo es función de una energía y de un volumen, digamos de E_1 y de V_1 ; es decir $S = S(E_1, V_1)$. La variación es, ahora,

$$\delta S = \left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1} \right) \delta E_1 + \left(\frac{\partial S_2}{\partial E_1} \right) \delta E_1 + \left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1} \right) \delta V_1 + \left(\frac{\partial S_2}{\partial V_1} \right) \delta V_1. \quad (209)$$

Las derivadas de S_2 pueden escribirse como

$$\left(\frac{\partial S_2}{\partial E_1} \right) = \left(\frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right) \frac{\partial E_2}{\partial E_1} = - \left(\frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right) \quad (210)$$

y

$$\left(\frac{\partial S_2}{\partial V_1} \right) = \left(\frac{\partial S_2}{\partial V_2} \right) \frac{\partial V_2}{\partial V_1} = - \left(\frac{\partial S_2}{\partial V_2} \right) \quad (211)$$

donde en la segundas igualdades usamos que $E = E_1 + E_2 = \text{constante}$, y que $V = V_1 + V_2 = \text{constante}$. Por lo tanto, en *equilibrio*

$$\begin{aligned} \delta S = & \left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1} \right) \Big|_{\bar{E}_1, \bar{V}_1} \delta E_1 - \left(\frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right) \Big|_{\bar{E}_2, \bar{V}_2} \delta E_1 + \\ & \left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1} \right) \Big|_{\bar{E}_1, \bar{V}_1} \delta V_1 - \left(\frac{\partial S_2}{\partial V_2} \right) \Big|_{\bar{E}_2, \bar{V}_2} \delta V_1 = 0. \end{aligned} \quad (212)$$

Como δE_1 y δV_1 son arbitrarias, obtenemos las siguientes condiciones

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1} \right) \Big|_{\bar{E}_1, \bar{V}_1} &= \left(\frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right) \Big|_{\bar{E}_2, \bar{V}_2} \\ \left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1} \right) \Big|_{\bar{E}_1, \bar{V}_1} &= \left(\frac{\partial S_2}{\partial V_2} \right) \Big|_{\bar{E}_2, \bar{V}_2} \end{aligned} \quad (213)$$

La primera condición es otra vez la igualdad de las temperaturas, i.e. $T_1 = T_2$. Para la segunda igualdad recordamos esta vez la relación con la presión p del sistema,

$$\frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E,N}, \quad (214)$$

es decir la derivada de S con respecto a V cuando S es función de (E, V, N) .

La segunda igualdad de la ec.(213) implica que

$$\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2} \quad (215)$$

pero como $T_1 = T_2$, entonces

$$p_1 = p_2 = p. \quad (216)$$

Aquí concluimos que la condición de máximo se traduce en el hecho que los valores \bar{E}_1 , \bar{E}_2 , \bar{V}_1 y \bar{V}_2 que las energías y volúmenes de los subsistemas adquieren, son tales que la temperatura y la presión de los subsistemas son iguales.

ii) Pared aislante, rígida y permeable. Si la pared permite el intercambio de partículas, el argumento del caso anterior se puede aplicar de manera análoga cambiando el papel del volumen por el del número de partículas. Por Primera Ley, el resultado es que la energía cambia también y, por lo tanto, las temperaturas de los subsistemas son iguales. Del balance de intercambio de partículas ahora tenemos que se obedece la siguiente igualdad,

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial N_1} \right) \Big|_{\bar{E}_1, \bar{N}_1} = \left(\frac{\partial S_2}{\partial N_2} \right) \Big|_{\bar{E}_2, \bar{N}_2}, \quad (217)$$

es decir,

$$\frac{\mu_1}{T_1} = \frac{\mu_2}{T_2} \quad (218)$$

donde hemos usado que el potencial químico está dado por

$$\frac{\mu}{T} = - \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E,V}. \quad (219)$$

Como las temperaturas son iguales, entonces se sigue que los potenciales químicos son iguales entre dos sistemas en equilibrio y que intercambian partículas, de la misma especie química, entre ellos.

Una conclusión final es que si consideramos a un sistema cerrado, de una sola especie química, en equilibrio termodinámico, en cualquier parte del cuerpo se tiene la misma temperatura T , la misma presión p y el mismo potencial químico μ . Esto se sigue si suponemos que el cuerpo macroscópico puede dividirse imaginariamente en un número grande de subsistemas, a su vez macroscópicos; claramente, los subsistemas intercambian energía, volumen y partículas. Las tres condiciones de equilibrio arriba mencionadas aplican y se llega a la conclusión enunciada. Adicionalmente, podemos afirmar que la densidad de

partículas, es decir, el número de partículas por unidad de volumen, es la misma en todo el cuerpo. En otras palabras, el cuerpo es homogéneo en equilibrio. Para mostrarlo, consideremos las expresiones $T = T(E, V, N)$ y $p = p(E, V, N)$. De la primera resolvemos $E = E(T, V, N)$ que sustituimos en la segunda obteniendo, $p = p(T, V, N)$. De esta última resolvemos para $N = N(V, T, p)$. Como N es extensiva, dicha relación debe ser de la forma $N = V\rho(T, p)$, es decir $\rho(T, p) = N/V$ es la densidad de partículas: es manifiestamente la misma en todo el cuerpo ... en equilibrio termodinámico la Segunda Ley implica que los cuerpos son homogéneos. Este es un aspecto de fundamental trascendencia para la comprensión de las transiciones de fase.

17. Extensividad y la relación de Euler

Antes de continuar la discusión sobre las consecuencias de la Segunda Ley, es importante hacer una discusión más elaborada y precisa sobre la propiedad de la extensividad de la entropía.

Por definición, el número de partículas N y el volumen V son variables extensivas. Es decir, si juntamos dos sistemas con N_1, V_1 y N_2, V_2 , respectivamente, el número de partículas y el volumen totales del sistema conjunto es

$$N = N_1 + N_2 \quad (220)$$

y

$$V = V_1 + V_2. \quad (221)$$

Si E_1 y E_2 son las energías internas de los sistemas, entonces, en general, no es cierto que la energía total del sistema conjunto sea también la suma. Sin embargo, para sistemas macroscópicos con interacciones de corto alcance entre sus moléculas, la extensividad de la energía es cierta con un alto grado de precisión. Por lo tanto, si nos restringimos a este tipo de sistemas (que son la mayoría de los sistemas macroscópicos), entonces decimos que la energía interna también es extensiva:

$$E = E_1 + E_2. \quad (222)$$

Es interesante señalar que los sistemas cuyas partículas no interactúan a través de potenciales de corto alcance (por ejemplo, interacciones gravitacionales o puramente coulombianas) no alcanzan el equilibrio termodinámico.

Consideramos, entonces, que E, V y N son extensivas por principio. Con base en este resultado podemos especificar si una función de dichas variables es, o no, también una cantidad extensiva.

Sea $f = f(E, V, N)$ una función de las variables extensivas. Si ante la transformación

$$\begin{aligned} N &\rightarrow \lambda N \\ V &\rightarrow \lambda V \\ E &\rightarrow \lambda E \end{aligned} \quad (223)$$

con $\lambda > 0$, ocurre que

$$f(\lambda E, \lambda V, \lambda N) = \lambda f(E, V, N), \quad (224)$$

entonces, $f(E, V, N)$ es extensiva.

La definición de variable *intensiva* es que $g(E, V, N)$ es intensiva si ante la transformación anterior,

$$g(\lambda E, \lambda V, \lambda N) = g(E, V, N). \quad (225)$$

La Segunda Ley implica que la entropía es extensiva. Por lo tanto, $S(E, V, N)$ debe ser de la forma

$$\begin{aligned} S(E, V, N) &= E s_1\left(\frac{N}{E}, \frac{V}{E}\right) \\ &= V s_2\left(\frac{E}{V}, \frac{N}{V}\right) \\ &= N s_3\left(\frac{E}{N}, \frac{V}{N}\right) \end{aligned} \quad (226)$$

Es decir, cualquiera de las formas anteriores satisface el requerimiento de extensividad dado por la ecuación (223). Si sumamos las tres expresiones anteriores, y dividimos entre 3, podemos ver que la entropía se puede expresar como una función homogénea de primer orden en E , V y N , multiplicadas por funciones intensivas,

$$S(E, V, N) = \frac{1}{3}E s_1\left(\frac{N}{E}, \frac{V}{E}\right) + \frac{1}{3}V s_2\left(\frac{E}{V}, \frac{N}{V}\right) + \frac{1}{3}N s_3\left(\frac{E}{N}, \frac{V}{N}\right). \quad (227)$$

De hecho, esta es una manera de expresar la extensividad también: Una función es extensiva si es función homogénea de primer orden en sus variables extensivas.

Véamos ahora el valor de tales funciones s_1 , s_2 y s_3 . Primero recordamos que $S(E, V, N)$ es la relación fundamental de la termodinámica porque contiene toda información termodinámica sobre el estado del sistema. Es decir,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{N,V} = \frac{1}{T}, \quad (228)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{E,N} = \frac{p}{T} \quad (229)$$

y

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{E,V} = -\frac{\mu}{T}. \quad (230)$$

De aquí concluimos que

$$dS = \frac{1}{T}dE + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN \quad (231)$$

o alternativamente

$$dE = TdS - pdV + \mu dN. \quad (232)$$

Usando el hecho que $S(E, V, N)$ es extensiva y suponiendo que $\lambda = 1 + \epsilon$, de la ecuación (223) se sigue que

$$S((1 + \epsilon)E, (1 + \epsilon)V, (1 + \epsilon)N) = (1 + \epsilon)S(E, V, N). \quad (233)$$

Desarrollando ambos lados de la ecuación alrededor de $\epsilon = 0$ y tomando el límite $\epsilon \rightarrow 0$, obtenemos

$$S(E, V, N) = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{N,V} E + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{E,N} V + \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{E,V} N. \quad (234)$$

Usando las expresiones (228)-(230), la relación anterior puede reescribirse como

$$S = \frac{1}{T}E + \frac{p}{T}V - \frac{\mu}{T}N, \quad (235)$$

que nos dice que S es extensiva porque es una función homogénea de primer orden de sus variables extensivas.

Si de la ecuación anterior despejamos E , obtenemos

$$E = TS - pV + \mu N. \quad (236)$$

Esta expresión es la llamada Relación de Euler. Es fundamental en la teoría de la termodinámica pues expresa la relación que existe entre las variables extensivas.

De la presente discusión resaltamos dos puntos importantes: (i) es claro que T , p y μ son intensivas, por ejemplo,

$$T = T\left(\frac{V}{E}, \frac{N}{E}\right). \quad (237)$$

(ii) La entropía realmente sólo depende de dos variables intensivas también; vea cualquiera de las expresiones (226). Esto es, debido a la extensividad de S , siempre podemos escribir

$$S = N s\left(\frac{E}{N}, \frac{V}{N}\right). \quad (238)$$

Es decir, la entropía *por* partícula $s = S/N$ (cantidad intensiva) sólo depende de dos variables intensivas, E/N la energía por partícula, y V/N el volumen por partícula. En otras palabras, la determinación de los estados termodinámicos sólo requiere de dos variables intensivas y no de las tres variables extensivas por separado¹². Usaremos este hecho para la siguiente discusión sobre la estabilidad de los estados termodinámicos.

¹²Cuando analicemos los diferentes potenciales termodinámicos deduciremos cuáles pares de variables intensivas dan lugar a una determinación única del estado termodinámico y cuáles no.

18. Unas aplicaciones y discusiones sencillas de la Segunda Ley.

Vale la pena hacer una pausa en la discusión formal de las consecuencias de la Segunda Ley y ejemplificar algunos aspectos sobre su aplicabilidad. La Termodinámica, dado su carácter universal, no nos permite describir lo que ocurre en un proceso irreversible. Sin embargo, si los estados inicial y final de un proceso son de equilibrio termodinámico, entonces la Termodinámica nos permite arribar a una serie de conclusiones generales sobre el proceso, sea este o no un proceso reversible. Veamos varios ejemplos sencillos.

18.1. Flujo de calor entre dos cuerpos

Supongamos un sistema cerrado compuesto, a su vez, por dos cuerpos en contacto térmico por una pared diatérmica, pero rígida e impermeable. Supongamos que inicialmente los cuerpos tienen diferente temperatura, $T_1 > T_2$ sin pérdida de generalidad. Sabemos que se inicia un proceso irreversible de transferencia de calor del cuerpo “1” al “2”, hasta que el sistema compuesto alcance el equilibrio. Si no existe ningún otro cambio en el cuerpo (i.e. si las paredes son verdaderamente rígidas e impermeables) entonces, por Primera Ley, podemos afirmar,

$$\Delta E_1 + \Delta E_2 = 0 \quad \Delta E_1 = Q_1 \quad \Delta E_2 = Q_2 \quad Q_1 = -Q_2. \quad (239)$$

La Segunda Ley nos dice que cuando alcancen el equilibrio la temperatura T de ambos cuerpos será la misma. Suponemos que los estados inicial y final son de equilibrio, es decir, el sistema “1” va del estado (T_1, V_1, N) al (T, V_1, N_1) , y el “2” del (T_2, V_2, N_2) al (T, V_2, N_2) . Aunque el proceso es irreversible, dado que los estados inicial y final son de equilibrio, podemos conectar los dos estados por medio de un proceso reversible *arbitrario*. Escogemos un proceso, en cada subsistema, a V y N constantes. Esto es, procesos con cero trabajo y sólo transferencia reversible de calor a V y N constantes. El calor reversible en cada caso es, $i = 1, 2$,

$$\begin{aligned} Q_i^{rev} &= \int_{\text{inicial}}^{\text{final}} T dS \\ &= \int_{T_i}^T T' \left(\frac{\partial S_i}{\partial T'} \right)_{V_i, N_i} dT' \\ &= \int_{T_i}^T C_V^{(i)} dT' \end{aligned} \quad (240)$$

Es importante señalar que tal proceso reversible sólo se puede realizar si el sistema intercambia calor con un continuo de fuentes de calor que difieren infinitesimalmente en su temperatura. Un resultado único en este caso es que, si no ocurrió ningún otro proceso, podemos igualar el calor realmente transferido irreversiblemente con el calor reversible del proceso considerado, es decir $Q_1 = Q_1^{rev}$ y $Q_2 = Q_2^{rev}$. Si hubiéramos considerado cualquier otro proceso reversible uniendo los estados inicial y final, ya no hubiéramos podido

hacer tal igualación, y por supuesto, en tal caso el calor reversible no estaría dado por la expresión (240).

En la siguiente sección mostraremos que la Segunda Ley implica que la capacidad calorífica siempre es positiva, $C_V > 0$. Por lo tanto, el calor reversible Q_i^{rev} es positivo si $T > T_i$ y es negativo si $T < T_i$. Como supusimos que $T_1 > T_2$, y como $Q_1 + Q_2 = 0$ entonces se sigue que T no puede ser ni mayor que ambas T_1 y T_2 ni tampoco menor que las dos, es decir debe ser cierto que $T_2 < T < T_1$. En este caso $Q_1 < 0$ y $Q_2 > 0$, como era de esperarse con argumentos empíricos.

Como, en general, la capacidad calorífica a volumen constante es función de la temperatura, no podemos, en general, calcular la temperatura final. Sin embargo, si suponemos que la capacidad calorífica no depende de la temperatura (como en un gas ideal), podemos hallar T . En este caso, obtenemos, $i = 1, 2$,

$$Q_i = C_V^{(i)}(T - T_i). \quad (241)$$

Usando $Q_1 + Q_2 = 0$, la solución es,

$$T = \frac{C_V^{(1)}T_1 + C_V^{(2)}T_2}{C_V^{(1)} + C_V^{(2)}}. \quad (242)$$

Recordamos ahora que la capacidad calorífica es *extensiva*, es decir, la podemos escribir como

$$C_V = Nc_V \quad (243)$$

donde c_V es el calor específico por partícula, una cantidad intensiva. Por lo tanto, si un cuerpo es mucho mayor que el otro, por ejemplo, $N_2 \gg N_1$, entonces $C_V^{(2)} \gg C_V^{(1)}$, y consecuentemente, la temperatura final a orden más bajo es igual a la del cuerpo grande, es decir, $T \approx T_2$. De hecho, en el límite $N_1/N_2 \rightarrow 0$, el cuerpo "2" se convierte en un baño térmico. En ese caso, el calor $Q_1 = C_V^{(1)}(T_2 - T_1)$ y sólo podemos afirmar que $Q_2 = -Q_1$.

Como el proceso es irreversible, sabemos que la entropía tuvo que aumentar. Verifiquemos esto en el caso que los dos sistemas sean dos gases ideales, con $N_1 = N_2$. En tal situación sabemos que $C_V^{(1)} = C_V^{(2)} = C_V$ y, por lo tanto $T = (T_1 + T_2)/2$, vea (242). El cambio de entropía del sistema completo la podemos calcular, nuevamente, usando el proceso reversible antes mencionado, a V y N constantes,

$$\begin{aligned} \Delta S &= \Delta S_1 + \Delta S_2 \\ &= \int_{T_1}^T \left(\frac{\partial S_1}{\partial T'} \right)_{V,N} dT' + \int_{T_2}^T \left(\frac{\partial S_2}{\partial T'} \right)_{V,N} dT' \\ &= C_V \int_{T_1}^T \frac{dT'}{T'} + C_V \int_{T_2}^T \frac{dT'}{T'} \\ &= C_V \ln \frac{T}{T_1} + C_V \ln \frac{T}{T_2} \\ &= C_V \ln \frac{T^2}{T_1 T_2} > 0 \end{aligned} \quad (244)$$

esta cantidad es positiva porque $T^2/T_1 T_2 = (T_1 + T_2)^2/4T_1 T_2 > 1$, verifíquelo.

18.2. Expansión o compresión de un gas en contacto con un baño térmico

Considere un gas en un recipiente de paredes diatérmicas en contacto con un baño térmico a temperatura T . Inicialmente el gas ocupa un volumen V_1 y está en equilibrio con el baño, y por lo tanto, tiene temperatura T . El gas se expande a un volumen $V_2 > V_1$ y se deja que alcance otra vez el estado de equilibrio, es decir, el gas vuelve a tener temperatura T al final del proceso. El proceso no es necesariamente reversible, por ejemplo, la expansión puede ser tan rápida que el gas y el baño dejan de estar uno en equilibrio con el otro. Analizaremos lo que ocurre en dicho proceso de expansión, se deja al lector estudiar el caso de la compresión.

El cambio de energía del gas es,

$$\Delta E = W + Q \quad (245)$$

donde $W < 0$, es decir, el gas hace trabajo sobre algún agente externo. $Q > 0$ es la cantidad de calor que recibe del baño. El cambio de energía del baño es $\Delta E_B = -Q$. La Segunda Ley nos dice que el cambio de entropía del gas obedece,

$$\Delta S \geq \frac{Q}{T} \quad (246)$$

A su vez, el cambio de entropía del baño es

$$\Delta S_B = -\frac{Q}{T} \quad (247)$$

este resultado sigue de la discusión de la sección anterior y permite especificar que el cambio de entropía de un baño térmico en un proceso reversible o irreversible es siempre el indicado por (247), donde $-Q$ es el calor que cede o absorbe el baño. Combinando la ecuaciones (246) y (247), obtenemos

$$\Delta S + \Delta S_B \geq 0 \quad (248)$$

de acuerdo con la Segunda Ley. Verifique que el mismo resultado se obtiene en compresión.

Podemos obtener más información. Como los estados inicial y final tienen la misma temperatura, podemos hallar el calor que se transfiere del baño al sistema si la expansión fuera reversible, es decir, si la expansión fuera isotérmica. Sea $Q_{rev} > 0$ el calor recibido por el sistema en la expansión isotérmica. Sabemos que

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{dQ}{T} \quad (249)$$

$$= \frac{1}{T} \int_1^2 dQ \quad (250)$$

$$= \frac{Q_{rev}}{T}. \quad (251)$$

De acuerdo a la Segunda Ley, ecuación (246), obtenemos $\Delta S \geq Q/T$, es decir hallamos que $Q_{rev} \geq Q$, o sea, que el calor recibido en una expansión isotérmica es mayor o igual al calor recibido en una expansión irreversible en contacto con un baño térmico. Verifique que si es una compresión, entonces $|Q_{rev}| \leq |Q|$, es decir, en una compresión isotérmica el calor cedido al baño es menor que en una compresión irreversible en contacto con el baño térmico. Esto indica que la eficiencia de un ciclo de Carnot irreversible es menor al reversible aunque no hubiera pérdidas por fricción! ... mientras más rápida sea una máquina mas ineficiente va a ser, piénsese.

18.3. Expansión libre de un gas

Considere un gas (no necesariamente ideal) contenido en un recipiente de volumen V_1 con paredes aislantes, rígidas e impermeables, en equilibrio termodinámico a temperatura T . A su vez, el recipiente de volumen V_1 se encuentra contenido en otro recipiente más grande de volumen $V_2 > V_1$, también separado del exterior por paredes aislantes, rígidas e impermeables. Entre el volumen V_1 y V_2 no hay ningún material, es decir, lo podemos considerar como vacío. De manera repentina las paredes del volumen V_1 “desaparecen”, tal que el gas se expande libremente del volumen V_1 al volumen V_2 y, después de un tiempo, el gas alcanza el equilibrio de nuevo. Este proceso es irreversible, es decir, debe cumplirse que el cambio de entropía en el proceso obedece $\Delta S > 0$. Esto lo podemos comprobar en algunos casos y, en otros, lo podemos usar para predecir otros resultados.

Primero notamos que en el proceso no hubo intercambio de calor con los alrededores, $Q = 0$. Lo crucial, que “define.^a la expansión libre, es que tampoco se realizó ningún trabajo con los alrededores, es decir $W = 0$. Por lo tanto, el cambio de la energía interna es cero, $\Delta E = 0$. Sin embargo, el sistema sí cambió su estado, de (N, V_1, T_1) a (N, V_2, T_2) . Es un hecho empírico que ningún gas se calienta, es decir, podemos afirmar que $T_2 \leq T_1$. El caso de la igualdad, podemos comprobar, corresponde a un gas ideal.

Analicemos el caso del gas ideal primero. Sabemos que como $\Delta E = 0$, entonces $T_2 = T_1$, la temperatura final no cambia. Notamos que el estado inicial es (N, V_1, T_1) y el final es (N, V_2, T_1) , por lo tanto, podemos conectar los dos estados por medio de una expansión isotérmica de V_1 a $V_1 + V_2$. Tenemos que

$$\begin{aligned}
 \Delta E &= W + Q = 0 \\
 &= - \int_{V_1}^{V_2} p dV + \int T dS \\
 &= -NkT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} + T\Delta S \\
 &= -NkT \ln \frac{V_2}{V_1} + T\Delta S = 0
 \end{aligned} \tag{252}$$

por lo tanto,

$$\Delta S = Nk \ln \frac{V_2}{V_1} > 0, \tag{253}$$

efectivamente, es irreversible.

Si ahora consideramos, de manera empírica, que el gas es real y que se enfría, $T_2 < T_1$, podemos afirmar que el estado final es el que se muestra en la figura 17 con (V_2, E, T_2, S') , donde $S' > S$, y $T_{ad} < T_2 < T_1$ con T_{ad} la temperatura que se obtendría si la expansión fuese *adiabática*, que corresponde a $\Delta S = 0$. La temperatura final no puede ser menor a T_{ad} ya que esto implicaría que $\Delta S < 0$, en violación a la Segunda Ley. Conectemos los dos estados (N, V_1, T_1) y (N, V_2, T_2) por medio de un proceso reversible a energía constante. Dicho proceso sería una curva conectando esos dos estados, ya que sabemos que la energía es la misma en los dos estados. El cambio de la entropía se podría calcular de la siguiente manera,

$$\Delta S = \int_E^E \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{N,V} dE + \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{N,E} dV + \int_N^N \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E,V} dN \quad (254)$$

La primera y la tercera integrales son cero, pues E y N son constantes en el proceso y la segunda se puede expresar como,

$$\Delta S = \int_{V_1}^{V_2} \frac{p}{T} dV > 0. \quad (255)$$

La integral es evidentemente positiva pues el integrando es siempre positivo. Su valor (asi como el de T_2) lo podríamos conocer si, a su vez, tuviéramos conocimiento de la relación fundamental $S = S(E, V, N)$.

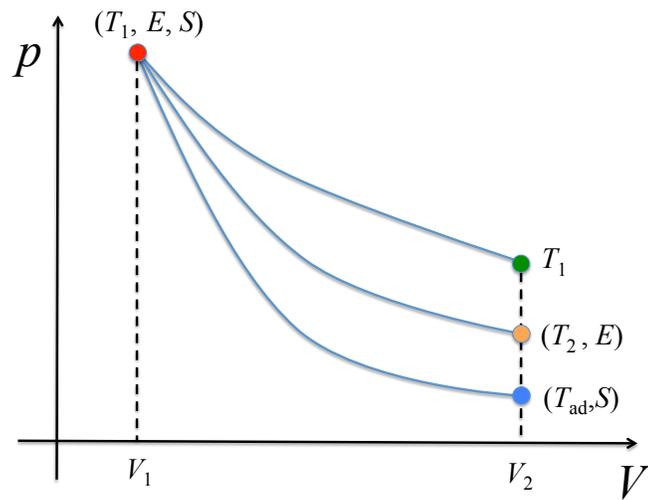


Figura 17: Expansión libre de un gas real. El estado inicial tiene (T_1, E, S, V_1) . La expansión libre lo lleva al estado (T_2, E, S', V_2) , con $T_2 < T_1$, de manera irreversible, $S' > S$. Estos estados los podemos conectar por un proceso reversible a $E = \text{constante}$. Se muestran también las curvas isotérmicas a $T_1 = \text{constante}$ y la adiábata a $S = \text{constante}$. Si el gas fuera ideal, las curvas isoenergética e isotérmica coincidirían.

19. La condición $\delta^2 S < 0$ y la estabilidad de los estados termodinámicos

El estado de equilibrio termodinámico de un sistema cerrado es el de máxima entropía; de acuerdo a la Segunda Ley, esto lo hace el estado más estable. En esta sección discutiremos como tal condición de máximo $\delta^2 S < 0$, se traduce en restricciones que deben cumplir ciertas cantidades medibles como las capacidades caloríficas y las compresibilidades.

Como estamos interesados en sistemas termodinámicos que, en general, interactúan con sus alrededores, suponemos entonces al sistema bajo estudio y a sus alrededores como un sistema cerrado. La entropía del sistema cerrado es

$$S_T = S(E, V, N) + S_R(E_R, V_R, N_R), \quad (256)$$

donde S es la entropía del sistema en cuestión y S_R la de los alrededores. Como existe interacción entre las partes anteriores, tenemos que la condición $\delta S_T = 0$ da lugar siempre a la condición $T = T_R$ y, dependiendo si la interacción permite cambios en los volúmenes y en los números de partículas, $p = p_R$ y $\mu = \mu_R$. Ahora estamos interesados en la condición

$$\delta^2 S_T = \delta^2 S + \delta^2 S_R < 0. \quad (257)$$

De manera ideal, los alrededores están compuestos de baños térmicos y de sistemas puramente mecánicos que realizan o reciben trabajo. Una de las condiciones para que un sistema sea considerado un baño térmico con respecto a otro, es que el número de partículas del primero sea mucho mayor que el del segundo, esto es,

$$N_R \gg N. \quad (258)$$

Sea X cualquiera de las variables E , V o N . La segunda variación tiene términos del tipo,

$$\delta^2 S \sim \frac{\partial^2 S}{\partial X^2} (\delta X)^2. \quad (259)$$

Como X es extensiva, se sigue que

$$\frac{\partial^2 S}{\partial X^2} \sim \frac{1}{N}, \quad (260)$$

y lo mismo ocurre con las variables de los alrededores,

$$\delta^2 S_R \sim \frac{\partial^2 S}{\partial X^2} (\delta X)^2 \sim \frac{1}{N_R}. \quad (261)$$

Por lo tanto, $\delta^2 S_R \ll \delta^2 S$, y de la segunda variación de la entropía del sistema cerrado, ec.(257), concluimos que

$$\delta^2 S < 0. \quad (262)$$

Es decir, la segunda variación de la entropía del sistema bajo estudio, que en general interactúa con los alrededores, es negativa. Es muy importante recalcar que la primera variación de dicha entropía no es cero, i.e. $\delta S \neq 0$. Geométricamente, estas condiciones quieren decir que $S = S(E, V, N)$ es una función *cóncava* de sus variables. Sin embargo, si consideramos la propiedad de extensividad de la entropía, hallamos que S es realmente función de dos variables. Es decir, S se puede escribir como

$$S(E, V, N) = Ns\left(\frac{E}{N}, \frac{V}{N}\right), \quad (263)$$

y por lo tanto, s es cóncava en E/N y V/N , en todo estado termodinámico. Veámos las consecuencias de este resultado.

La extensividad de S nos indica que la propiedad de concavidad es en sólo dos variables. Tomemos N constante y estudiemos la concavidad en E y V .¹³ La condición $\delta^2 S < 0$ se traduce en el siguiente par de relaciones,

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial E^2}\right)_V < 0 \quad (264)$$

y

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right)_E - \frac{\left(\frac{\partial^2 S}{\partial E \partial V}\right)^2}{\left(\frac{\partial^2 S}{\partial E^2}\right)_V} < 0. \quad (265)$$

Se deja al lector que verifique que las dos expresiones anteriores implican que

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right)_E < 0. \quad (266)$$

Veámos la primera relación, ec.(264). Recordamos primero que

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{N,V}. \quad (267)$$

Por lo tanto,

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial E^2}\right)_{V,N} = -\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial E}\right)_{N,V}. \quad (268)$$

Ahora notamos que

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial E}\right)_{N,V} &= \frac{1}{\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{N,V}} \\ &= \frac{1}{C_V}, \end{aligned} \quad (269)$$

¹³Se deja como ejercicio al lector verificar que se puede considerar a E o V como constantes y que al estudiar la concavidad en las otras dos variables se llega a las mismas conclusiones de N constante.

donde en la segunda línea usamos la definición de la capacidad calorífica a volumen constante. En conclusión, la relación (264) implica

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial E^2}\right)_V = -\frac{1}{T^2 C_V} < 0. \quad (270)$$

Es decir $C_V > 0$. Esta relación nos dice físicamente que si le proveemos calor a un cuerpo a temperatura constante, su temperatura aumenta; nunca disminuye.

Consideremos la segunda condición, ec.(265). Primero, reescribimos dicha relación de la siguiente manera,

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right)_E - \left(\frac{\partial}{\partial E} \frac{\partial S}{\partial V}\right) \frac{\left(\frac{\partial}{\partial V} \frac{\partial S}{\partial E}\right)}{\left(\frac{\partial^2 S}{\partial E^2}\right)_V} < 0. \quad (271)$$

Recordando que

$$\frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{N,V} \quad (272)$$

y usando la definición de la temperatura, ec. (267), podemos escribir

$$\left(\frac{\partial}{\partial V} \frac{p}{T}\right)_{E,N} - \left(\frac{\partial}{\partial E} \frac{p}{T}\right)_{V,N} \frac{-\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{E,N}}{-\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial E}\right)_{E,N}} < 0. \quad (273)$$

Usando ahora la identidad de Jacobi,

$$\frac{\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{E,N}}{\left(\frac{\partial T}{\partial E}\right)_{V,N}} = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{T,N}, \quad (274)$$

obtenemos finalmente

$$\left(\frac{\partial}{\partial V} \frac{p}{T}\right)_{E,N} + \left(\frac{\partial}{\partial E} \frac{p}{T}\right)_{V,N} \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{T,N} < 0. \quad (275)$$

Identificando el lado izquierdo de la desigualdad, nos da

$$\left(\frac{\partial}{\partial V} \frac{p}{T}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial}{\partial V} \frac{p}{T}\right)_{E,N} + \left(\frac{\partial}{\partial E} \frac{p}{T}\right)_{V,N} \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{T,N} < 0. \quad (276)$$

Como la derivada es a T constante podemos factorizarla; además, usando el hecho que las temperaturas sólo pueden ser positivas,¹⁴ obtenemos el resultado deseado,

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T,N} < 0. \quad (277)$$

¹⁴Como veremos adelante, la Tercera Ley nos garantiza que $T > 0$.

Es decir, si aumentamos isotérmicamente la presión de un fluido, su volumen disminuye; nunca aumenta. Esta derivada puede relacionarse con la compresibilidad isotérmica κ_T de la siguiente manera,

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,N}. \quad (278)$$

Por lo tanto, un estado termodinámico es estable si $C_V > 0$ y $\kappa_T > 0$. Más adelante haremos uso de estas condiciones en nuestro estudio de las transiciones de fase. Hallaremos que si el sistema se encuentra en una situación que viole las condiciones de estabilidad, i.e. la Segunda Ley, el sistema sufre una transformación de fase tal que en el nuevo estado vuelve a ser estable.

Las condiciones de estabilidad parecen reflejar hechos obvios de la Naturaleza ... eso es precisamente la Segunda Ley!

20. Potenciales termodinámicos

La formulación que se realizó de la Segunda Ley es sólo para sistemas *cerrados*, en los que E, V, N son constantes. Esta Ley implica los siguientes resultados:

1) Un proceso $A \rightarrow B$ de un sistema cerrado es posible, si y sólo si, el cambio de entropía es mayor o igual que cero,

$$\Delta S = S_B - S_A \geq 0. \quad (279)$$

2) La entropía es extensiva:

$$S = S(E, V, N) = \sum_i S_i(E_i, N_i, V_i) \quad (280)$$

3) La condición que la entropía S es máxima en equilibrio, bajo las restricciones prevalecientes de las cantidades extensivas de los subsistemas que componen al sistema, implica las condiciones de equilibrio entre dichas partes del sistema. Esto es, que las temperaturas sean iguales, que las presiones sean iguales, etc. Es importante resaltar que si los subsistemas están en interacción, bajo cualquier tipo de paredes, existe intercambio de energía entre ellos y, necesariamente, dichas partes tienen la misma temperatura.

4) La entropía S es una función cóncava de sus variables (E, V, N) y, por suposición, es una función únicamente valuada de (E, V, N) . Sin embargo, debido a la propiedad de extensividad, S se puede escribir como $S = Ns(E/N, V/N)$, donde s es una función intensiva de las variables intensivas E/N y V/N . Por lo tanto, la concavidad es una propiedad de la función $s(E/N, V/N)$ en sus dos variables. Debido a la Tercera Ley (a ser discutida más adelante) la temperatura es siempre positiva $T > 0$, y como

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V, N} = \frac{1}{T} \quad (281)$$

entonces S no sólo es simplemente valuada y cóncava en E sino que es monotónica creciente. Por otro lado, por razones mecánicas también suponemos que la presión es positiva $p > 0$, y como

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E, N} = \frac{p}{T} \quad (282)$$

entonces S es también simplemente valuada, cóncava y monotónica en V . Tenemos también que

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E, V} = -\frac{\mu}{T} \quad (283)$$

sin embargo, no hay ninguna condición adicional que nos indique el signo del potencial químico μ (aunque típicamente es negativo). Por lo tanto, sólo podemos afirmar que es función simplemente valuada y cóncava de N , pero no hay garantía de que sea monotónica. Es importante recalcar que no existe ninguna condición sobre el hecho que la S sea continua. De hecho, en general no lo es, siendo tales discontinuidades “responsables” de

las transiciones de fase. Veremos más adelante que, mientras que las cantidades extensivas son discontinuas en las transiciones de fase de primer orden, las cantidades intensivas son continuas.

La pregunta importante ahora es cuando consideramos sistemas *abiertos* en los cuales E, V, N no son todos constantes. Por ejemplo, si las variables constantes son V, N, T , ó P, N, T , ó P, N, E , etc. debemos tener la seguridad que existe una descripción completa, es decir una relación fundamental, que nos permita describir de manera única a los estados termodinámicos en términos de esas variables. Esto es importante ya que cuáles variables termodinámicas definen el estado del sistema puede ser un problema del laboratorio en el que lo estamos estudiando.

A continuación estudiaremos formas alternativas a la entropía $S = S(E, V, N)$ que conllevan la misma información que ésta, es decir, que son relaciones fundamentales, pero en términos de otras variables del estado termodinámico. Estos son los llamados potenciales termodinámicos.

20.1. Energía interna

Como $S = S(E, V, N)$ es simplemente valuada, cóncava y monótonica en E , a V y N constantes, entonces podemos invertir tal relación y obtener otra relación fundamental que es la energía interna $E = E(S, V, N)$. Es decir, como vimos anteriormente, tenemos,

$$dE = TdS - pdV + \mu dN \quad (284)$$

que equivale a enunciar,

$$\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{V,N} = T \quad (285)$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{S,N} = -p \quad (286)$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{S,V} = \mu. \quad (287)$$

Por otra lado, como E es extensiva, obedece la relación de Euler.

$$E = TS - pV + \mu N. \quad (288)$$

En el Apéndice A se muestra en detalle que, debido a que $S = S(E, V, N)$ es una función cóncava de sus variables, al invertirla y obtener $E = E(S, V, N)$, la energía interna E es una función convexa de todas sus variables S, V y N . Esto tiene una implicación muy importante pues indica que en equilibrio, la energía interna de un sistema mas sus alrededores, alcanza un mínimo en equilibrio termodinámico.

20.2. La transformada de Legendre

De las ecuaciones (287), notamos que las variables aparecen en “parejas”, (T, S) , (p, V) y (μ, N) , que les llamamos *variables canónicas conjugadas*. Una es extensiva y la otra es intensiva. Podemos afirmar que la intensiva es la encargada de balancear el equilibrio de la extensiva.

Dada la estructura de las ecuaciones (284) y (287), y la hipótesis que las variables (S, V, N) especifican de manera única el estado termodinámico, podemos también especificar el estado usando T por S , y/o p por V , y/o μ por N . Es decir, podemos intercambiar una variable por su canónica conjugada. Esto se logra usando transformadas de Legendre de $E(S, V, N)$. El resultado es que la correspondiente función transformada contiene la misma información que $E(S, V, N)$. Llamaremos a esas funciones *potenciales termodinámicos*. A continuación discutimos los aspectos básicos de la transformada de Legendre, para después aplicarla a nuestro estudio.

Sea $f = f(x)$ una función diferenciable y simplemente valuada de x en un intervalo dado $x \in [a, b]$, con concavidad o convexidad definida. Sin pérdida de generalidad supongamos que es cóncava.¹⁵ Vea la figura 18. Aunque la figura muestra una función monótonica, no es necesario que lo sea. Considere un punto x al cual le corresponde el valor $f(x)$ de la función f . Trazamos la recta tangente al punto $f(x)$ sobre la curva. Llamamos

$$y(x) = \frac{df(x)}{dx} \quad (289)$$

a la pendiente de dicha recta. Debido a las propiedades de la función $f(x)$, la función $y(x)$ es únicamente valuada e invertible, es decir, de $y(x)$ podemos obtener $x = x(y)$. Sea $g(y)$ el valor de la ordenada al origen de la recta con pendiente y mencionada, por tanto, dicha pendiente obedece la siguiente ecuación,

$$y = \frac{f - g}{x} \quad (290)$$

de donde podemos resolver,

$$g = f - yx. \quad (291)$$

Si consideramos al conjunto de todas las rectas tangentes $g(y) = f(x(y)) - yx(y)$ para todos los valores de x , con y la pendiente de la curva en cada punto x , nos podemos convencer, primero, que tal conjunto describe a la curva $f = f(x)$ ya que ésta es la envolvente de todas las rectas $g(y)$. Es decir, $g(y)$ tiene la misma información que $f(x)$. Segundo, $g(y)$ es una función diferenciable, simplemente valuada y convexa de y , como lo muestra la figura 19. Definimos a $g = g(y)$, dada por (291) como la transformada de Legendre de $f(x)$ en la variable x .

Es sencillo convencerse que si ahora consideramos a la función $g = g(y)$ como dada, podemos hacer el mismo ejercicio de trazar rectas tangentes a la curva, identificando a la

¹⁵La transformada de Legendre puede ser más general, aquí la aplicaremos con las condiciones matemáticas de nuestro estudio termodinámico.

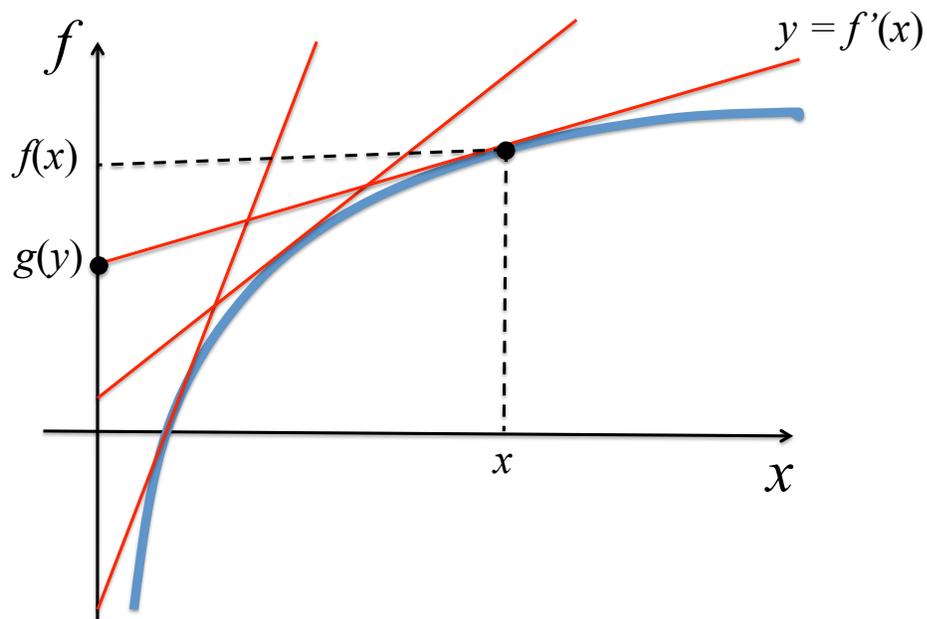


Figura 18: Transformada de Legendre g de f . La función f es simplemente valuada y cóncava (aunque no necesariamente monótonica). Las rectas en rojo tienen pendiente $y = df/dx$ y ordenada al origen $g = f - xy$. La envolvente de todas las rectas tangente es la función f , por lo tanto, $g = g(y)$ es equivalente a $f = f(x)$.

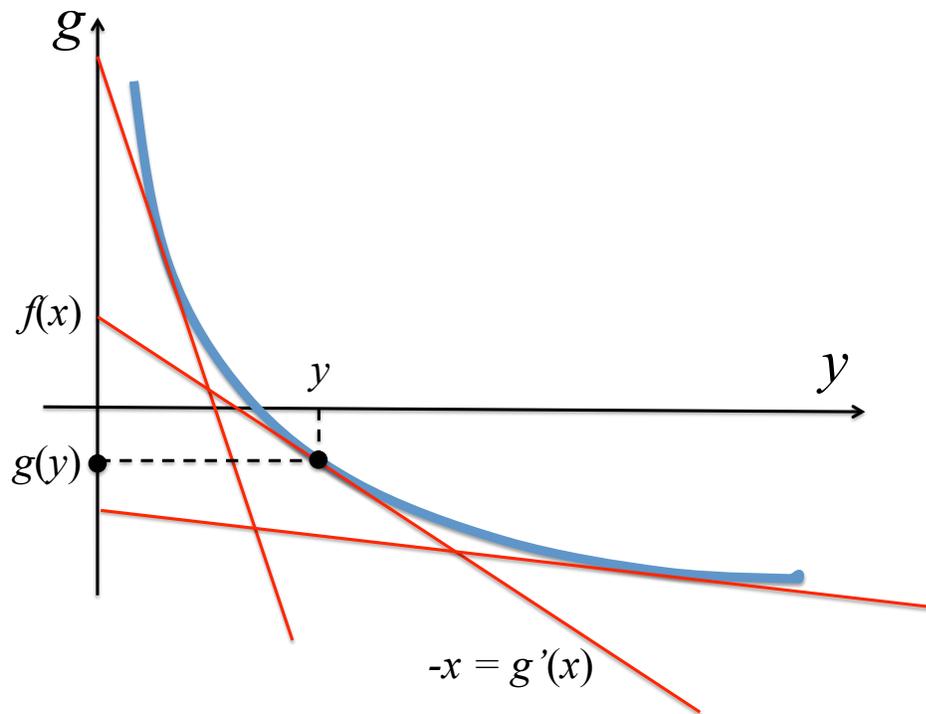


Figura 19: (Anti) Transformada de Legendre f de g . La función $g(y)$ se obtiene de la figura 18, es simplemente valuada y cóncava (aunque no necesariamente monótona). Las rectas en rojo tienen pendiente $-x = dg/dy$ y ordenada al origen $f = g + xy$. La envolvente de todas las rectas tangente es la función g , por lo tanto, $f = f(x)$ es equivalente a $g = g(y)$.

pendiente como

$$-x(y) = \frac{dg(y)}{dy} \quad (292)$$

y a la ordenada al origen como $f(x)$ donde ahora,

$$f = g + xy. \quad (293)$$

Es decir f es la (anti) transformada de Legendre de f . Vea la figura 19.

Desde un punto de vista más analítico, comprobamos que f y g son equivalentes de la siguiente manera. Com $f(x)$ es función diferenciable de x , tenemos

$$\begin{aligned} df &= \frac{df}{dx} dx \\ &= y dx. \end{aligned} \quad (294)$$

Por lo tanto, como $y(x)$ es función invertible de x , de $g = f - xy$, hallamos

$$\begin{aligned} dg &= df - y dx - x dy \\ &= -x dy \end{aligned} \quad (295)$$

es decir, $g(y)$ es función de y , cuya derivada es

$$\frac{dg}{dy} = -x. \quad (296)$$

Resumiendo, dada $f(x)$, con las propiedades requeridas, la podemos sustituir por otra función $g = f - xy$, donde y es la derivada de f con respecto a x . La transformada g es matemáticamente equivalente a f .

20.3. La energía libre de Helmholtz

En este caso sustituimos T por S , y el estado queda especificado por (T, V, N) . Introducimos a la energía libre de Helmholtz como la correspondiente transformada de Legendre,

$$F = E - TS. \quad (297)$$

Derivando ambos lados,

$$\begin{aligned} dF &= dE - TdS - SdT \\ &= TdS - pdV + \mu dN - TdS - SdT \end{aligned} \quad (298)$$

y cancelando los términos iguales, obtenemos

$$dF = -SdT - pdV + \mu dN. \quad (299)$$

Esto es equivalente a decir que $F = F(T, V, N)$, o sea F es función de (T, V, N) , con

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} = -S \quad (300)$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} = -p \quad (301)$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = \mu. \quad (302)$$

Usando la relación de Euler (288) y la definición de F , ec.(297), obtenemos

$$F = -pV + \mu N, \quad (303)$$

es decir, F es extensiva.

20.4. La entalpía

Ahora cambiamos p por V , y el estado queda especificado por (S, p, N) . Introducimos a la entalpía como la correspondiente transformada de Legendre,

$$H = E + pV. \quad (304)$$

Derivando ambos lados y cancelando términos iguales, obtenemos

$$dH = TdS + Vdp + \mu dN. \quad (305)$$

Esto es equivalente a decir que $H = H(S, p, N)$, es decir, H es función de (S, p, N) , con

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{p,N} = T \quad (306)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{S,N} = V \quad (307)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial N}\right)_{S,p} = \mu. \quad (308)$$

Usando la relación de Euler (288) y la definición de H , ec.(304), obtenemos

$$H = TS + \mu N, \quad (309)$$

es decir, H es extensiva.

20.5. La energía libre de Gibbs

Ahora cambiamos simultáneamente T por S y p por V , y el estado queda especificado por (T, p, N) . Introducimos a la energía libre de Gibbs como la correspondiente transformada de Legendre,

$$G = E - TS + pV. \quad (310)$$

Derivando ambos lados y cancelando términos iguales, obtenemos

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dN. \quad (311)$$

Esto es equivalente a decir que $G = G(T, p, N)$, es decir, G es función de (T, p, N) , con

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,N} = -S \quad (312)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,N} = V \quad (313)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,p} = \mu. \quad (314)$$

Usando la relación de Euler (288) y la definición de G , ec.(310), obtenemos

$$G = \mu N, \quad (315)$$

es decir, G es extensiva.

20.6. El gran potencial

En este caso cambiamos simultáneamente T por S y μ por N , y el estado queda especificado por (T, V, μ) . Introducimos al gran potencial como la correspondiente transformada de Legendre,

$$\Omega = E - TS - \mu N. \quad (316)$$

Derivando ambos lados y cancelando términos iguales, obtenemos

$$d\Omega = -SdT - pdV - N\mu. \quad (317)$$

Esto es equivalente a decir que $G = G(T, p, N)$, es decir, G es función de (T, p, N) , con

$$\left(\frac{\partial \Omega}{\partial T}\right)_{p,\mu} = -S \quad (318)$$

$$\left(\frac{\partial \Omega}{\partial V}\right)_{T,\mu} = -p \quad (319)$$

$$\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right)_{T,p} = -N. \quad (320)$$

Usando la relación de Euler (288) y la definición de G , ec.(316), obtenemos

$$\Omega = -pV, \quad (321)$$

es decir, Ω es extensiva.

20.7. La relación de Gibbs-Duhem

Este es un caso muy interesante pues sustituimos simultáneamente las tres variables, es decir, T por S , p por V y μ por N . Notamos que esto corresponde a una transformación de Legendre que da una función idénticamente cero, es decir, de la ecuación de Euler (288) obtenemos

$$E - TS + pV - \mu N = 0. \quad (322)$$

derivando ambos lados cancelando términos iguales, nos da

$$-SdT + Vdp - Nd\mu = 0. \quad (323)$$

Esta se llama la relación de Gibbs-Duhem. Esta implica una dependencia sólo entre variables intensivas y nos permite resolver para T como función de (p, μ) , es decir $T = T(p, \mu)$, o para $p = p(T, \mu)$, o para $\mu = \mu(T, p)$. Así, por ejemplo, para $p = p(T, \mu)$, obtenemos,

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_\mu = \frac{S}{V} \quad (324)$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \mu}\right)_T = \frac{N}{V}. \quad (325)$$

Una consecuencia inmediata es que las tres relaciones $T = T(p, \mu)$, $p = p(T, \mu)$ y $\mu = \mu(T, p)$ son relaciones fundamentales.

Notamos como un aspecto general que, dada la extensividad de E , F , H , G y Ω y que el estado está denotado a lo más por tres variables, en realidad sólo existen 2 variables intensivas independientes para denotar el estado. Por ejemplo, por extensividad, $F = F(T, V, N)$ necesariamente es de la forma,

$$F = Vf\left(T, \frac{N}{V}\right) \quad (326)$$

donde $f = f(T, N/V)$ es la energía libre de Helmholtz por unidad de volumen, pero que sólo depende de dos variables, T y N/V . Conclusiones similares pueden extraerse para los demás potenciales termodinámicos. De igual manera, de la relación de Gibbs-Duhem (323) indica que cualquier par de las intensivas T , p o μ es suficiente para denotar el estado. Aclaremos que esto es cierto solamente para sistemas puros de una sólo componente química. Lo anterior también indica que los potenciales son redundantes, por ejemplo, $\Omega = \Omega(T, V, N)$ es en realidad $p = p(T, \mu)$ y $G = G(T, p, N)$ es $\mu = \mu(T, p)$, pero a la vez, estas dos últimas son equivalentes. Esto quiere decir que para un sistema puro, las únicas transformadas independientes son E , F , H y cualquiera de las intensivas.

20.8. Las relaciones de Maxwell

21. El significado físico de la energía libre de Helmholtz. Sistemas abiertos.

Consideremos un proceso en el que el sistema bajo estudio permanece en contacto con una fuente que mantiene constante su temperatura, $T = \text{constante}$. Este es el caso típico y común con el que nos enfrentamos en la vida real, de un sistema *abierto* en contacto térmico con una “atmósfera” de temperatura. Es importante recalcar que tal temperatura es siempre la temperatura del baño térmico, mientras que será la del sistema siempre que el proceso sea reversible. Las variables de estado del sistema son N, V, T . Esto lo logramos colocando al sistema en un recipiente con paredes rígidas e impermeables, y en contacto diatérmico con el reservior a T constante.

Recordemos que en cualquier proceso cíclico se obedece la desigualdad de Clausius, (vea Sección 12)

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} \leq 0, \quad (327)$$

y de aquí se sigue que para cualquier proceso $A \rightarrow B$ con A y B estados de equilibrio del sistema, y en contacto con una fuente a temperatura T ,

$$S_B - S_A \geq \int_A^B \frac{dQ}{T}, \quad (328)$$

donde la igualdad ($=$) se obedece si el proceso es reversible, y la desigualdad ($>$) si el proceso es irreversible.

Como la fuente mantiene su temperatura T constante, podemos sacar la variable T fuera de la integral, y obtenemos:

$$T(S_B - S_A) \geq \int_A^B dQ = Q \quad (329)$$

donde Q es el calor total transferido en el proceso $A \rightarrow B$.

Por la Primera Ley tenemos que el calor Q es

$$Q = \Delta E - W = (E_B - E_A) - W \quad (330)$$

donde W es el trabajo total realizado en el proceso $A \rightarrow B$. Combinando las ecuaciones (329) y (330), obtenemos

$$-W \leq -(E_B - E_A) + T(S_B - S_A) \quad (331)$$

o equivalentemente,

$$W \geq (E_B - E_A) - T(S_B - S_A). \quad (332)$$

Identificamos a la energía libre, o potencial, de Helmholtz, como

$$F = E - TS. \quad (333)$$

Por lo tanto, el trabajo realizado a temperatura T constante obedece

$$W \geq \Delta F = F_B - F_A. \quad (334)$$

Esto es, el trabajo realizado en contacto con una fuente a temperatura T , en un proceso $A \rightarrow B$, es mayor o igual que el cambio en el valor de la energía libre de Helmholtz entre los estados final e inicial. De nuevo, la igualdad se satisface si el proceso es reversible.

Supongamos que en el proceso $A \rightarrow B$ el sistema *hace trabajo sobre sus alrededores*. Por lo tanto, $W < 0$, y la ecuación (334) implica que

$$-|W| \geq F_B - F_A \quad (335)$$

o equivalentemente,

$$|W| \leq F_A - F_B. \quad (336)$$

Estas expresiones son la forma equivalente de la Desigualdad de Clausius para procesos en contacto con una fuente a $T = \text{cte}$. Si el proceso es reversible, entonces es isotérmico, y el significado físico de la desigualdad anterior es que *trabajo máximo* es el *trabajo isotérmico* que puede realizar un sistema, y este es igual a la *disminución* en energía libre F en el proceso.

Analicemos esto con mayor cuidado. Primero, notamos que F es una función del estado, ya que su cambio en el proceso es igual a la diferencia entre los estados final e inicial. Sea el proceso a volumen V y N constante (es decir, con las cantidades extensivas constantes). El que el volumen permanezca constante implica que el trabajo es cero, $W = 0$. Por lo tanto, de la ecuación (336), obtenemos,

$$0 \leq F_A - F_B \quad (337)$$

o, equivalentemente,

$$\Delta F = F_B - F_A \leq 0. \quad (338)$$

El resultado profundo de esta ecuación es que nos permite formular la Segunda Ley para N, V constantes, en contacto con una fuente a temperatura T constante:

1) El proceso $A \rightarrow B$ ocurre si y sólo si $F_B \leq F_A$. La igualdad ($=$) se obedece si el proceso es reversible, y por lo tanto isotérmico, y si es irreversible entonces se obedece la desigualdad ($<$). Esto se traduce en el enunciado que en tales condiciones, para cualquier proceso, F disminuye o se queda igual, nunca aumenta.

2) Si F es un mínimo, entonces no puede ocurrir ningún proceso espontáneo. Por lo tanto, el estado de un sistema abierto, en contacto térmico con una fuente a temperatura constante, cuyo F es un mínimo, es el estado más estable. Más adelante veremos que esta condición, de manera análoga a la entropía en un sistema cerrado, nos permite hallar las condiciones de equilibrio entre las partes del sistema bajo las restricciones prevalecientes.

Por lo tanto, todo indica que S y F son funciones equivalentes, dependiendo de las condiciones externas del sistema. No es de sorprenderse, todo lo obtenido es consecuencia de la Desigualdad de Clausius.

22. La Tercera Ley de la Termodinámica. El postulado de Nernst.

Si regresamos a la identificación de la entropía, ec.(158),

$$S(B) - S(A) = \int_A^B \frac{\delta Q}{T}, \quad (339)$$

recordamos que, estrictamente, sólo podemos identificar *diferencias* de entropías y no valores únicos o absolutos. Por otro lado, de análisis semiempíricos de los gases ideales, pudimos identificar la entropía hasta constantes aditivas, vea las ecs.(182) y (185) por ejemplo. Una solución teórica es que, simplemente, la entropía se *defina* con respecto a un estado arbitrario. Lo interesante es que resultados experimentales arrojaron la sugerencia que al acercarse la temperatura de los sistemas a cero, la entropía se acerca a una *constante* universal. Este resultado puede obtenerse de manera teórica por medio del Postulado de Nernst - que lo enunció basado en experimentos conducidos en sólidos y con reacciones químicas. Planck fue más allá y postuló que a temperatura cero la entropía también es cero. En esta sección discutiremos brevemente estos dos enunciados, que se consideran como la Tercera Ley de la Termodinámica.

22.1. El Postulado de Nernst.

Experimentos realizados a temperatura constante, pero cada vez más baja, mostraron que al calcular cambios de entalpía y de energías, hallaron que $\Delta G \approx \Delta H$ y $\Delta F \approx \Delta E$. Si usamos el hecho que a $T = \text{constante}$ tenemos (vea la Sección 20),

$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta H - T\Delta S \\ \Delta F &= \Delta E - T\Delta S, \end{aligned} \quad (340)$$

concluimos que conforme $T \rightarrow 0$, $T\Delta S \rightarrow 0$. Esto indica que ΔS o permanece finita o tiende a cero conforme T tiende a cero. Nernst postuló que ΔS tiende a cero. Nótese que dado que en el caso $\Delta G \approx \Delta H$ las variables son (T, p, N) y en $\Delta F \approx \Delta E$ son (T, V, N) , la sugerencia es que el postulado es independiente de las variables y/o proceso que se use. Lo enunciaremos de manera precisa a continuación y analizaremos sus consecuencias.

Postulado de Nernst. Para cualquier proceso isotérmico, el cambio de la entropía tiende a cero conforme la temperatura tiende a cero. Esto es equivalente a enunciar,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial X} \right)_{T,Z} \rightarrow 0 \text{ si } T \rightarrow 0 \text{ para toda } X, Z. \quad (341)$$

Ejemplificaremos las consecuencias de dicho enunciado considerando $X = V$ o $X = p$ para $Z = N$ constante.

Es claro que el enunciado implica que $\Delta S \rightarrow 0$, para todo proceso, conforme $T \rightarrow 0$. Y de manera imprecisa podemos decir que a $T = 0$, en todo proceso se tiene que $\Delta S = 0$; es

imprecisa porque como veremos más adelante, el postulado de Nernst implica que el Cero Absoluto, $T = 0$, es inalcanzable. De cualquier manera, la consecuencia es que la entropía tiene un valor constante universal S_0 en $T = 0$. Por ejemplo, si tenemos un proceso de, digamos $(T = 0, V_1, N)$ a $(T = 0, V_2, N)$, entonces $S(T = 0, V_1, N) = S(T = 0, V_2, N)$, es claro que $S(T = 0, V, N) = \text{constante}$ para todos los valores de V . Planck fue más allá y e hipotetizó que $S_0 = 0$, es decir, que la entropía es cero en el cero absoluto.

22.2. Consecuencias del Postulado de Nernst

La primera consecuencia que analizaremos a continuación es la llamada *inalcanzabilidad del Cero Absoluto*. Esto es muy interesante ya que al afirmar que $T = 0$ es inalcanzable, entonces la temperatura es siempre necesariamente positiva, un resultado que habíamos supuesto anteriormente y que ahora es “ley”.

Para demostrarlo supongamos que *sí* es posible alcanzar el Cero Absoluto y demostremos que esto viola el enunciado de Nernst. La conclusión es, por lo tanto, que el postulado de Nernst implica la inalcanzabilidad del Cero Absoluto.

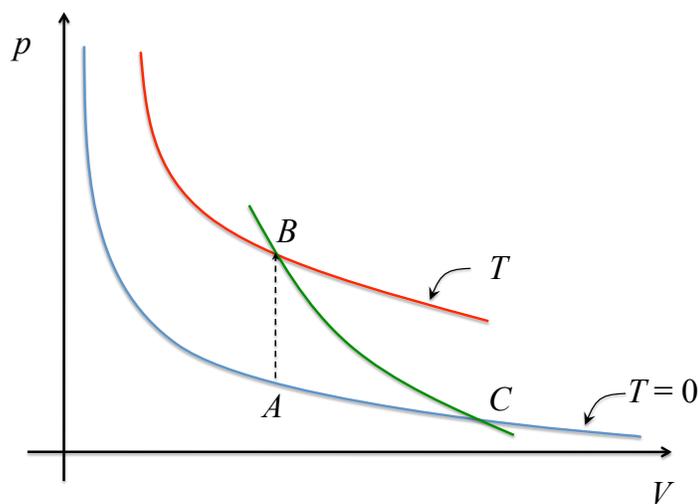


Figura 20: Estados $A = (T = 0, V, N)$, $B = (T, V, N)$ y $C = (T = 0, V', N)$. El proceso $A \rightarrow B$ es a $V = \text{constante}$. El proceso adiabático $B \rightarrow C$ viola el Postulado de Nernst.

Considere el proceso $A \rightarrow B$ en la Figura 20. Este es un proceso a $V = \text{constante}$

desde $T = 0$, hasta $T \neq 0$. De acuerdo a la definición de la entropía, ec.(339),

$$\begin{aligned} S(T, V, N) - S(T = 0, V, N) &= \int_{T=0}^T \frac{dQ}{T'} \\ &= \int_{T=0}^T \frac{C_V}{T'} dT' \end{aligned} \quad (342)$$

donde hemos usado el hecho que a $V = \text{constante}$,

$$dQ = C_V dT. \quad (343)$$

Debido a que suponemos que $T = 0$ es alcanzable, consideramos un proceso adiabático $B \rightarrow C$, en la Figura 17, desde $T \neq 0$ hasta $T = 0$, donde $S(T = 0, V', N) = S(T, V, N)$. Sustituyendo en (342) obtenemos

$$S(T = 0, V', N) - S(T = 0, V, N) = \int_{T=0}^T \frac{C_V}{T'} dT'. \quad (344)$$

Ahora usamos la Segunda Ley que nos dice que $C_V > 0$ si $T > 0$, y como la integración es sólo sobre temperaturas positivas, el integrando es positivo y la integral también lo es. Por lo tanto, concluimos que $\Delta S = S(T = 0, V', N) - S(T = 0, V, N) \neq 0$ a $T = 0$, en contradicción con el Postulado de Nernst. QED.

Debido a que el proceso $B \rightarrow C$ es imposible, concluimos que no existe una curva adiabática que cruce la isoterma $T = 0$. Por otro lado, a $T = 0$ la entropía es constante. Por lo tanto, hallamos que la isoterma $T = 0$ coincide con la adiabata $S_0 = 0$. Esto a su vez nos dice que no hay isoterma que cruce $S_0 = 0$. Es decir, la isoterma $T = 0$ y la adiabata $S_0 = 0$ se degeneran en la misma curva, vea la figura 21.

El que el estado $T = 0$ sea inalcanzable también puede deducirse de la siguiente manera. De acuerdo con el enunciado de Nernst, se tiene,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T,N} \rightarrow 0 \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_{T,N} \rightarrow 0 \quad \text{si} \quad T \rightarrow 0, \quad (345)$$

entonces, usando las relaciones de Maxwell,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T,N} = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V,N} \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_{T,N} = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,N} \quad (346)$$

obtenemos

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V,N} \rightarrow 0 \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,N} \rightarrow 0 \quad \text{si} \quad T \rightarrow 0. \quad (347)$$

Es decir, conforme se enfría el sistema es más difícil realizar cualquier otro cambio.

La otra consecuencia que analizamos ahora es el hecho que las capacidades caloríficas tienden a cero conforme la temperatura tiende a cero. Este es un hecho importante pues es verificable tanto teórica como experimentalmente. Veámos.

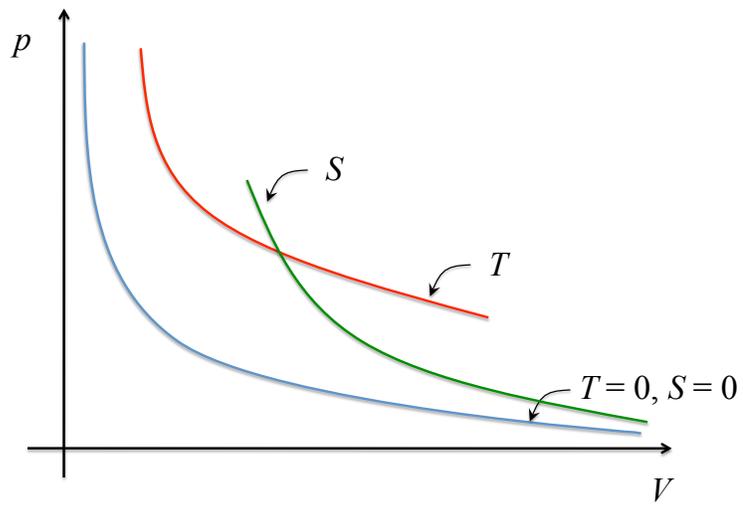


Figura 21: La isoterma $T = 0$ y la adiabata $S = 0$ son la misma curva. Por Tercera Ley, curvas a $T \neq 0$ y $S \neq 0$ no pueden cruzar la curva del Cero Absoluto.

En un proceso a $X = \text{constante}$ desde $T = 0$ hasta una temperatura finita $T \neq 0$, se tiene que

$$S(T, X, N) - S_0 = \int_{T=0}^T \frac{C_X}{T'} dT'. \quad (348)$$

Debido a que el lado izquierdo es finito, la integral del lado derecho también lo debe ser. Observamos que C_X no puede tender a una constante finita conforme $T \rightarrow 0$ pues produciría una divergencia (logarítmica) en la integral. Concluimos que para que la integral no diverja en el límite inferior, se debe cumplir que la capacidad calorífica $C_X \rightarrow 0$ conforme $T \rightarrow 0$. Este es uno de los casos más verificables de la Tercera Ley y, vale la pena comentar, fue lo que llevó a A. Einstein en 1906 a concluir que la mecánica cuántica juega un papel muy importante en la validez de esta Ley.

23. La entropía desde un punto de vista atómico

24. El fluido de van der Waals

Es un hecho empírico y experimental que los gases al enfriarse y/o comprimirlos, pueden licuarse y convertirse en líquido. Y al revés, un líquido puede ser siempre “hervido” y convertirse en gas o vapor al aumentarle su temperatura manteniendo la presión constante. Al cambio de un fluido de líquido a vapor y viceversa, se le llama una *transición de fase*. Esto es, a los estados líquido y vapor de un fluido se les llama *fases*.

Es evidente que la ecuación de estado del gas ideal,

$$pV = NkT \quad (349)$$

es incapaz de describir tales transiciones de fase. Lo es porque tal ecuación predice que para una presión p y temperatura T dadas, el sistema es siempre uniforme con densidad $\rho = N/V$. No es de sorprenderse, ya que como hemos argüido, tal ecuación es sólo válida para gases muy diluidos (clásicos) en los que podemos despreñar las interacciones entre los átomos que lo conforman; de ahí el adjetivo “ideal”. En 1873, J. D. van der Waals realizó un par de “correcciones” a la ecuación de estado del gas ideal para tomar en cuenta, de manera aproximada, el efecto de las interacciones entre los átomos. Aunque el modelo de van der Waals es muy sencillo, y cuantitativamente no es el mejor, sí es capaz de capturar cualitativamente la física de la transición de fase líquido-vapor.

Lo primero que se comprendió es que la temperatura es una medida de la energía cinética promedio de los átomos,

$$\left\langle \frac{\bar{p}^2}{2m} \right\rangle = \frac{3}{2}kT. \quad (350)$$

Por lo tanto, personajes como J.C. Maxwell y R. Clausius, entendieron que la presión p era causada por el golpeteo incesante de los átomos sobre las paredes que contienen al gas. van der Waals razonó que si el gas no fuera lo suficientemente diluido, el efecto de las interacciones entre los átomos alteraría la ecuación de estado. La hipótesis principal es que los átomos tienen “tamaño”, que es lo que llamamos una interacción *repulsiva* ya que impide que los átomos se acerquen entre sí más allá de su diámetro; y además pueden tener una interacción *atractiva*, es decir, que a distancias más grandes que su tamaño los átomos sienten una fuerza de atracción, y que en general se espera que sea débil.

van der Waals propuso que el efecto cinético de la temperatura debería de ser análogo al del gas ideal, y que el efecto de las interacciones deberían alterar a la presión y al volumen, es decir, la ecuación de estado debería tener la siguiente forma

$$p_{\text{efectiva}}V_{\text{efectivo}} \approx NkT \quad (351)$$

y en donde las interacciones dan lugar a la presión y al volumen “efectivos” de la siguiente manera.

El efecto del tamaño de los átomos tiene como consecuencia que los átomos no tengan “disponible” todo el volumen V para moverse, sino que este está disminuido por el volumen

mismo de los átomos. Considerando que el volumen aproximado de cada átomo es \bar{b} , entonces el volumen efectivo que los átomos disponen es

$$V_{\text{efectivo}} \approx V - N\bar{b}. \quad (352)$$

De hecho, van der Waals realizó un estudio cuidadoso y concluyó que \bar{b} era aproximadamente *cuatro* veces el volumen de cada átomo. Como la presencia de un átomo en una región espacial impide que otro átomo ocupe esa misma región, el término \bar{b} representa la interacción *repulsiva* entre átomos.

Por otro lado, si los átomos tienen una fuerza *atractiva* entre ellos, esta debería *disminuir* el efecto de la presión sobre las paredes, de tal manera que la “presión cinética” que da lugar a un valor dado de la temperatura debería corresponder a una presión efectiva igual a la *suma* de la presión ejercida sobre la pared mas la “presión” de atracción entre los átomos,

$$p_{\text{efectiva}} \approx p + \bar{a} \frac{N^2}{V^2}, \quad (353)$$

donde \bar{a} es una constante *positiva* de proporcionalidad, y lo relevante es que dicha “presión” es proporcional al cuadrado de la densidad $\rho = N/V$. El razonamiento es que la probabilidad de hallar en una región del volumen a una partícula es proporcional a la densidad; por lo tanto, la probabilidad de hallar dos átomos atrayéndose entre ellos, en la misma región espacial, debe ser en primera aproximación proporcional al producto de las probabilidades de cada una, es decir, al cuadrado de la densidad.

Con las correcciones anteriores, la ecuación de estado de van der Waals se ve de la siguiente forma,

$$p = \frac{NkT}{V - N\bar{b}} - \bar{a} \frac{N^2}{V^2}. \quad (354)$$

De esta manera se ve claro que la presencia de la atracción interatómica disminuye la presión que tendría en su ausencia, a la misma temperatura.

Como veremos a continuación, es extraordinario el efecto de haber incluido de manera tan “simple” el papel de las interacciones en la ecuación de estado.

Antes de continuar, es conveniente realizar un pequeño cambio de notación, para escribir la ecuación en su forma más comúnmente usada. Sea n el número de moles en el fluido. Entonces, $N = nN_0$ con N_0 el número de Avogadro. Usando $v = V/n$ como el volumen molar, es decir, el volumen que ocupa un mol de la sustancia, y definiendo $b = \bar{b}N_0$ y $a = \bar{a}N_0^2$, obtenemos

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2}. \quad (355)$$

25. La energía libre de van der Waals

En clase hallamos que la energía libre de Helmholtz de un gas ideal, $F_{id}(N, V, T)$ está dada por,

$$F_{id}(N, V, T) = -NkT \left[\ln \left(\frac{V}{N\lambda^3} \right) + 1 \right] \quad (356)$$

donde $\lambda = h/\sqrt{2\pi mkT}$ es la longitud de onda de Broglie. Una forma alternativa de la introducción heurística del fluido de van der Waals, y muy útil para analizarlo en detalle, es la modificación de la energía libre del gas ideal: primero, suponemos de nuevo que el volumen que realmente ocupan los átomos es $V - Nb$, representando el término Nb la interacción *repulsiva* entre los átomos; y segundo, que la energía de interacción *atractiva* que siente *un* átomo es proporcional a la densidad del número de átomos (que están en su vecindad). Así, la energía libre de van der Waals puede ser postulada de la siguiente manera,

$$F(N, V, T) = -NkT \left[\ln \left(\frac{V - Nb}{N\lambda^3} \right) + 1 \right] - aN \frac{N}{V}. \quad (357)$$

donde a y b son cantidades positivas, intensivas, y cuyo valor depende del fluido en cuestión.

Introducimos variables por partícula, o molares¹⁶

$$f = \frac{F}{N} \quad v = \frac{V}{N} \quad s = \frac{S}{N} \quad e = \frac{E}{N} \quad (358)$$

lo cual implica

$$f(v, T) = -kT \left[\ln \left(\frac{v - b}{\lambda^3} \right) + 1 \right] - \frac{a}{v} \quad (359)$$

y nos permite calcular la presión y la entropía,

$$p = - \left(\frac{\partial f}{\partial v} \right)_T \quad \text{y} \quad s = - \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_v \quad (360)$$

asi como el potencial químico y la energía interna molar,

$$\mu = f + pv \quad \text{y} \quad e = f + Ts. \quad (361)$$

La presión es la ecuación de van der Waals,

$$p = \frac{kT}{v - b} - \frac{a}{v^2}. \quad (362)$$

En esta sección analizaremos al fluido de van der Waals y mostraremos que describe una transición líquido-vapor de primer orden, terminando en una transición crítica de segundo orden.

¹⁶Si multiplicamos f , v , s o e por el Número de Avogadro N_0 , tendremos las correspondientes cantidades por mol o molares.

De acuerdo a la Segunda Ley, la energía interna molar o por partícula $e = e(v, s)$ es una función convexa de sus variables. Por lo tanto, la energía libre de Helmholtz molar $f(v, T) = e - Ts$ es cóncava en T a $v = \text{cte}$, y convexa en v a T constante. La primera propiedad nos dice que el calor específico a v constante es positivo y la segunda que la compresibilidad isotérmica es positiva, es decir,

$$\kappa_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T > 0. \quad (363)$$

que es equivalente a requerir que,

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T < 0. \quad (364)$$

La ventaja de usar la energía libre de Helmholtz es que podemos siempre fijar la temperatura y estudiar el comportamiento de f y de otras propiedades como función de v .

Un estudio cuidadoso de esta condición de estabilidad (364), vea la figura 22, nos muestra que existe una temperatura “crítica” T_c , tal que para temperaturas $T > T_c$, la presión $p = p(T, v)$ es una función monótonica de v , muy parecida al gas ideal, mostrando que para cada valor de p el sistema es homogéneo con un sólo valor de v . La isoterma $T = T_c$ muestra un punto de inflexión en el que

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_{T_c} = 0 \quad (365)$$

y

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2} \right)_{T_c} = 0. \quad (366)$$

Y para $T < T_c$ la curva muestra un mínimo y un máximo y una región intermedia donde

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T > 0, \quad (367)$$

es decir, donde la compresibilidad isotérmica es negativa, en clara violación a la Segunda Ley.

Mostraremos que para $T < T_c$ el fluido debe sufrir una transición de fase de primer orden líquido-vapor, es decir, que para un valor dado de p el sistema puede tomar dos valores de v , uno llamado v_l para la fase líquida y otro v_g para la fase gaseosa, con $v_l < v_g$. Hallaremos también que en $T = T_c$ existe una transición de fase de segundo orden, donde el líquido y el vapor cambian de manera continua para unos valores críticos de la presión y el volumen, denotados por p_c y v_c respectivamente. Veremos que el punto crítico presenta características muy peculiares. A reserva de que mostremos que p_c , v_c y T_c son una transición de fase crítica, sus valores los podemos hallar usando la ecuación de estado (362) y las condiciones del punto de inflexión (365) y (366). Estos son,

$$p_c = \frac{1}{27} \frac{a}{b^2} \quad v_c = 3b \quad kT_c = \frac{8}{27} \frac{a}{b} \quad . \quad (368)$$

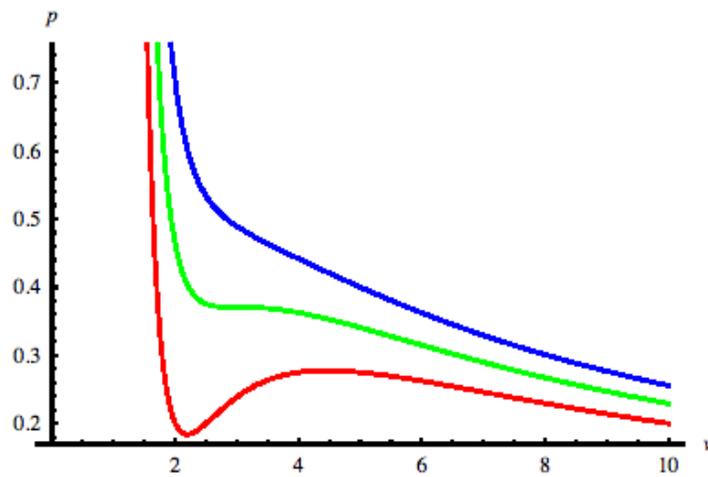


Figura 22: Isothermas p vs v del fluido de van der Waals. La curva verde es la isoterma crítica $T = T_c$ muestra un punto de inflexión en el punto crítico (p_c, v_c) . Para $T > T_c$, curva azul, el sistema sólo puede tener fase, mientras que para $T < T_c$, curva roja, existe una transición de fase líquido-vapor. En la gráfica, $v_c = 3$, $p_c = 10/27$ y $T_c = 80/27$. Ver material adicional.

25.1. Estudio de estabilidad usando una función *auxiliar* de energía libre

Supongamos que sabemos que el fluido tiene valores dados de la presión p y la temperatura T en equilibrio. Quisiéramos conocer el valor o valores de v que el sistema adquiere en ese estado. Para esto, definimos una función *auxiliar* de energía libre $g = g(v)$, función sólo del volumen v , de la siguiente manera,

$$g(v) = f(T, v) + pv \quad (369)$$

donde T y p están dadas y $f(T, v)$ es la función de energía libre de Helmholtz de van der Waals, para T dada. Tenga mucho cuidado! esta es una función sólo de v para valores dados de p y T , no es una energía libre! veámos sus propiedades como función de v .

Primero, si derivamos $g(v)$ con respecto a v , hallamos,

$$\frac{dg}{dv} = \frac{\partial f}{\partial v} + p. \quad (370)$$

Si ahora la igualamos a cero, entonces obtenemos,

$$\left. \frac{\partial f}{\partial v} \right|_{\bar{v}} = -p \quad (371)$$

que es una ecuación para v ; sea \bar{v} la solución. Notamos ahora que si consideramos la energía libre de Helmholtz evaluada en T y \bar{v} , $f(T, \bar{v})$, entonces, por (371) p es *la* presión del estado (T, \bar{v}) . Note, muy importante!, que si evaluamos g en \bar{v} entonces $g(\bar{v}) = \mu$ es el potencial químico de ese estado.

Ahora tomemos la segunda derivada de $g(v)$ con respecto a v ,

$$\frac{dg}{dv} = \frac{\partial f}{\partial v}. \quad (372)$$

Si la evaluamos en $v = \hat{v}$, el lado derecho es positivo pues $f(T, \hat{v})$ es convexa en equilibrio,

$$\left. \frac{dg}{dv} \right|_{\bar{v}} = \left. \frac{\partial f}{\partial v} \right|_{\bar{v}} > 0. \quad (373)$$

Por lo tanto, llegamos a la conclusión que, para T y p dadas, el mínimo de $g(v)$ es el estado de equilibrio del fluido. Mostraremos que para $T > T_c$ y toda p , sólo existe un mínimo, mientras que para $T < T_c$ existe un valor de $p = p_{coex}$ para el cual existen dos mínimos con el mismo valor de g (o sea con el mismo valor del potencial químico) que representan dos fases en coexistencia y que identificaremos como el líquido y el vapor. Para $T < T_c$ y $p \neq p_{coex}$ existe una sólo valor de v ; sin embargo, hallaremos regiones donde existen dos valores de v , uno estable y otro metaestable. Dejaremos el estudio de $T = T_c$ para una sección aparte.

25.2. Un sólo estado homogéneo para $T > T_c$.

En el conjunto de gráficas siguientes se han tomado las siguientes unidades $R = 1$, $b = 1$ y $a = 10$ en la ecuación de van der Waals. Esto genera $p_c = 10/27$, $v_c = 3$ y $T_c = 80/27$.

Consideremos $T > T_c$. La figura 23 muestra una curva g vs v para $T = 3,2 > 80/27$ y $p = 0,5$. Observamos que la curva tiene un sólo mínimo en $\bar{v} \approx 2,8$. Con referencia a la figura 22, curva azul, este resultado nos muestra que sólo un estado \bar{v} es estable para $T > T_c$ y p dadas.

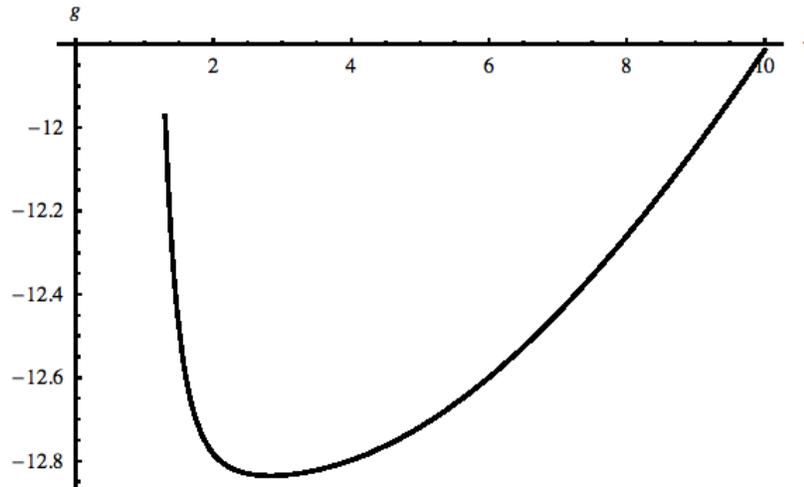


Figura 23: g vs v para $T = 3,2 > T_c$ y $p = 0,5$. Sólo existe un mínimo que es el estado de equilibrio. Ver material adicional.

25.3. Transición líquido-vapor de primer orden, $T < T_c$

Sea ahora $T < T_c$. En todas las siguientes gráficas $T = 2,7 < T_c = 80/27$. La explicación está en los pies de figura. Vea el material adicional de un programa en *Mathematica* para reproducir las figuras.

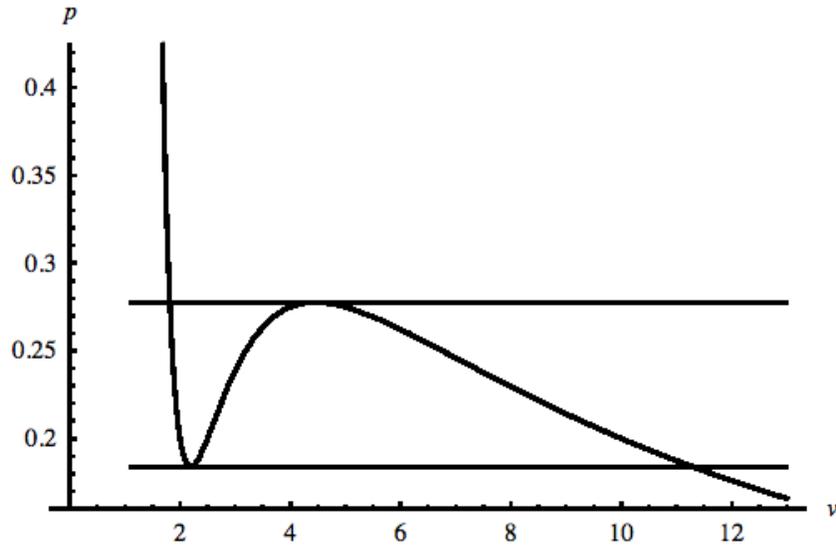


Figura 24: Isotherma p vs v para $T = 2,7 < T_c$. Se indican los valores de p para los cuáles la curva p vs v tiene un máximo p_{max} y un mínimo p_{min} .

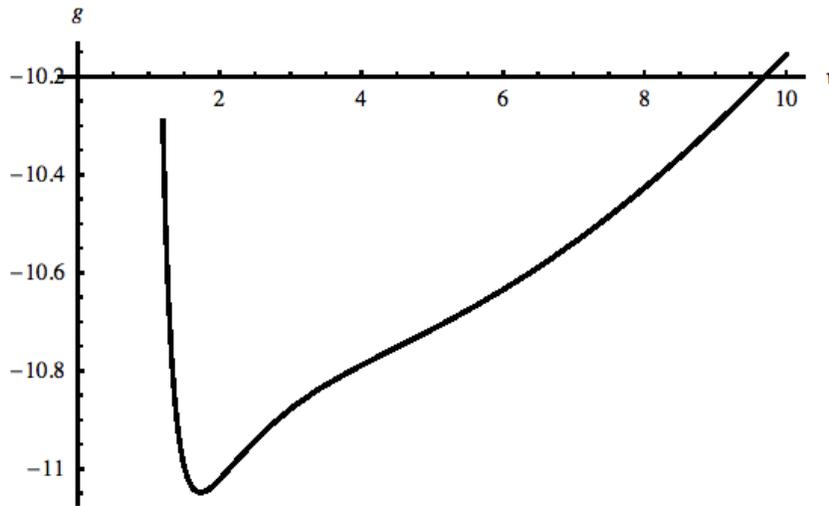


Figura 25: Curva g vs v para $T = 2,7 < T_c$ y $p = 0,35 > p_{max}$. Observamos que sólo existe un mínimo, que es un estado líquido, y que coincide con el valor de \bar{v} de la figura 24.

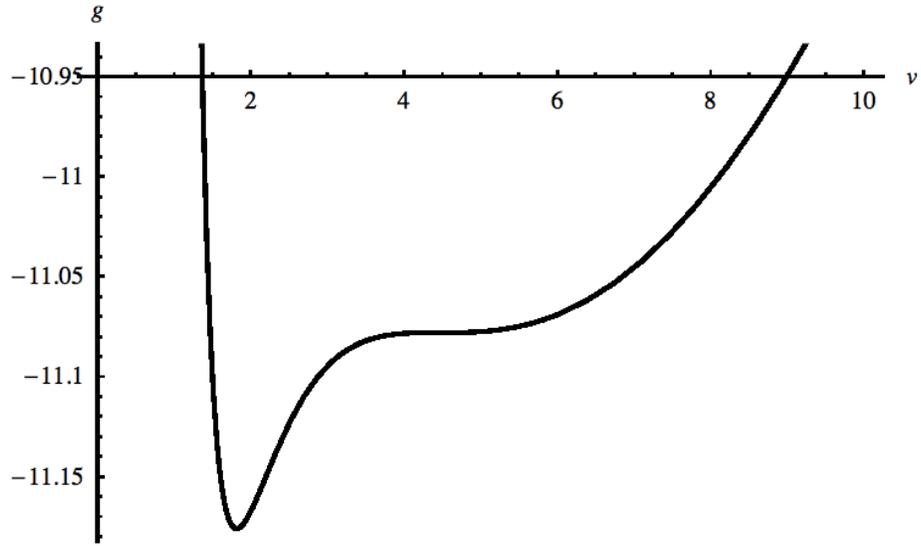


Figura 26: Curva g vs v para $T = 2,7 < T_c$ y $p = p_{max}$. Observe que sigue existiendo un sólo mínimo \bar{v} , que corresponde a una fase estable líquida, pero aparece también un punto de inflexión que corresponde al valor de v donde $p = p_{max}$, donde ocurrirá un estado metaestable.

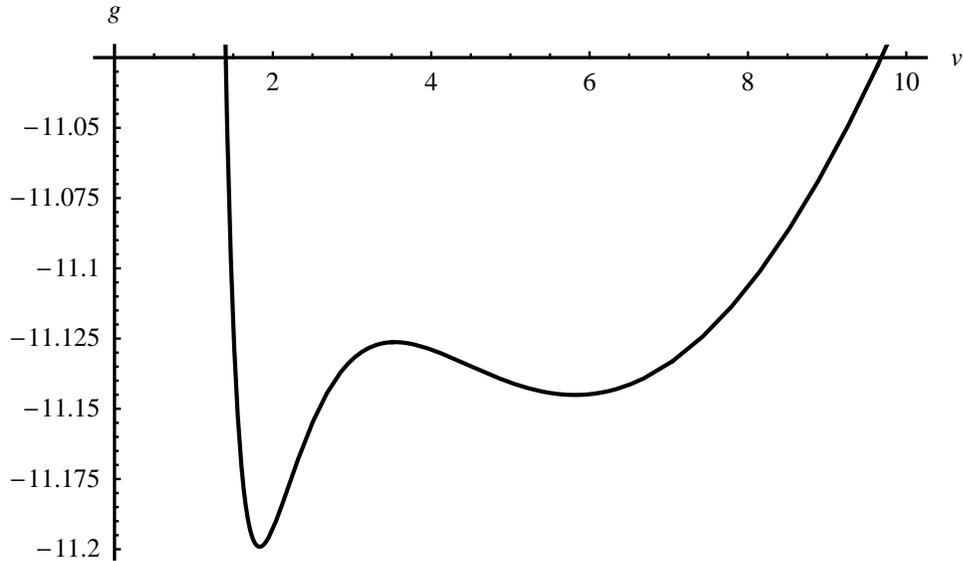


Figura 27: Curva g vs v para $T = 2,7 < T_c$ y $p = 0,265 < p_{max}$. La curva muestra dos mínimos y un máximo que corresponden a los tres puntos donde la recta $p = 0,265$ corta la curva p vs v . Es decir, existen tres estados para el mismo valor de p y T . El estado que es un máximo de g es inestable ya que su compresibilidad isotérmica es negativa, vea la figura 24, y viola a la Segunda Ley. El criterio para los estados que son un mínimo, es que el estado \bar{v} de equilibrio es el mínimo más estable, es decir, el que corresponde al *menor* valor de g . El otro mínimo $\bar{v} = \bar{v}_{meta}$ también es de equilibrio, pero se dice que es *metaestable*, es decir “menos estable” y no es el valor de equilibrio termodinámico. La razón principal es que como los mínimos tienen valor diferente, esto corresponde a *dos* valores diferentes del potencial químico μ y μ_{meta} , respectivamente, y esto diría que para los mismos valores de p y T tenemos dos valores del potencial químico, resultado prohibido por la teoría. Más adelante discutiremos el significado físico de los estados metaestables. En este caso, el estado estable \bar{v} es un líquido mientras que el metaestable \bar{v}_{meta} es un *vapor sobreenfriado*, note que $\mu < \mu_{meta}$

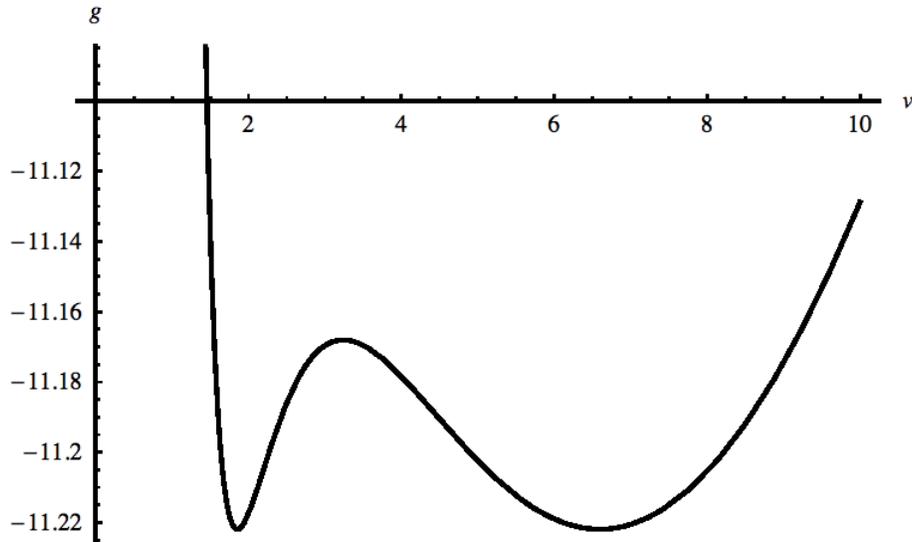


Figura 28: Curva g vs v para $T = 2,7 < T_c$ y $p = p_{coex}$, la presión de coexistencia. Este es un caso muy especial en el que para $T < T_c$ existe un valor de la presión p_{coex} para el cual g muestra dos mínimos y un máximo, el último corresponde a un estado inestable por la razón mencionada en la figura 27, pero los mínimos adquieren el mismo valor de g , es decir tienen el mismo potencial químico μ_{coex} . Por lo tanto, los dos valores de \bar{v} que minimizan g son igualmente estables, decimos que coexisten y representan una transición de fase de primer orden *discontinua*. Llamamos v_l (líquido) a la fase de volumen molar menor y v_g (gas) a la fase de volumen mayor, $v_l < v_g$. Vea la figura 29.

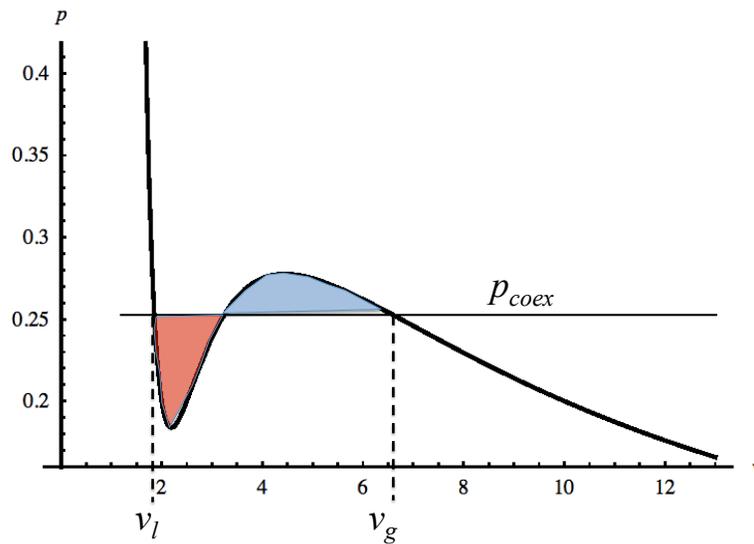


Figura 29: Isoterma $T = 2,7 < T_c$ en el diagrama $p-v$. La línea horizontal marca la presión de coexistencia $p = p_{coex}$. Comparando con la figura 28, observamos que los valores de v que minimizan g coinciden con los valores de v , v_l y v_g , en los que p_{coex} cruza la isoterma. En el texto se muestra que las áreas entre la isoterma y la presión p_{coex} , las regiones en azul y rojo, son iguales.

25.3.1. Construcción de Maxwell de áreas iguales para la coexistencia

Hallamos que para una temperatura $T < T_c$, existe un valor único de la presión $p_{coex}(T)$, llamado de coexistencia, tal que existen dos valores del volumen v_l y v_g igualmente estables. La condición es que los potenciales químicos de ambas estados o fases son iguales. Maxwell dedujo que ese valor p_{coex} puede hallarse usando solamente la ecuación de estado $p = p(v, T)$ por medio de una construcción geométrica llamada de las “áreas iguales”. Veamos.

Primero, la condición de coexistencia entre dos fases es que, para una temperatura dada T , existen dos valores diferentes del volumen molar v_l y v_g , tal que sus presiones y potenciales son iguales. En otras palabras, que las dos fases están en equilibrio termodinámico una con la otra. Sean tales las condiciones,

$$\begin{aligned} p(v_l, T) &= p(v_g, T) = p_{coex}(T) \\ \mu(v_l, T) &= \mu(v_g, T) = \mu_{coex}(T) \end{aligned} \quad (374)$$

Usamos ahora la relación de Gibbs-Duhem,

$$d\mu = -s dT + v dp \quad (375)$$

donde $s = S/N$ es la entropía molar. Consideremos un proceso reversible isotérmico del estado $L = (v_l, T)$ al estado $G = (v_g, T)$. Integramos la ecuación de Gibbs-Duhem de L a G , usando que $dT = 0$ por ser isotérmico.

$$\begin{aligned} \int_L^G d\mu &= \int_L^G v dp \\ \mu(v_l, T) - \mu(v_g, T) &= p v|_L^G - \int_L^G p dv \\ 0 &= p_{coex}(T) (v_g - v_l) - \int_{v_l}^{v_g} p(v, T) dv \end{aligned} \quad (376)$$

donde usamos que los potenciales químicos y la presión son los de coexistencia. La última línea pueda arreglarse como,

$$\int_{v_l}^{v_g} (p(v, T) - p_{coex}(T)) dv = 0 \quad (377)$$

que nos dice que las áreas contenidas entre la isoterma $p(v, T)$ y el valor constante p_{coex} son iguales. Vea la figura 29. Esta construcción geométrica nos permite calcular, para un valor de $T < T_c$, tanto la presión de coexistencia $p_{coex}(T)$ como los valores de los volúmenes v_l y v_g , usando solamente la ecuación de estado de van der Waals $p = p(v, T)$. La función $p_{coex} = p_{coex}(T)$ es la curva de ebullición o condensación del fluido.

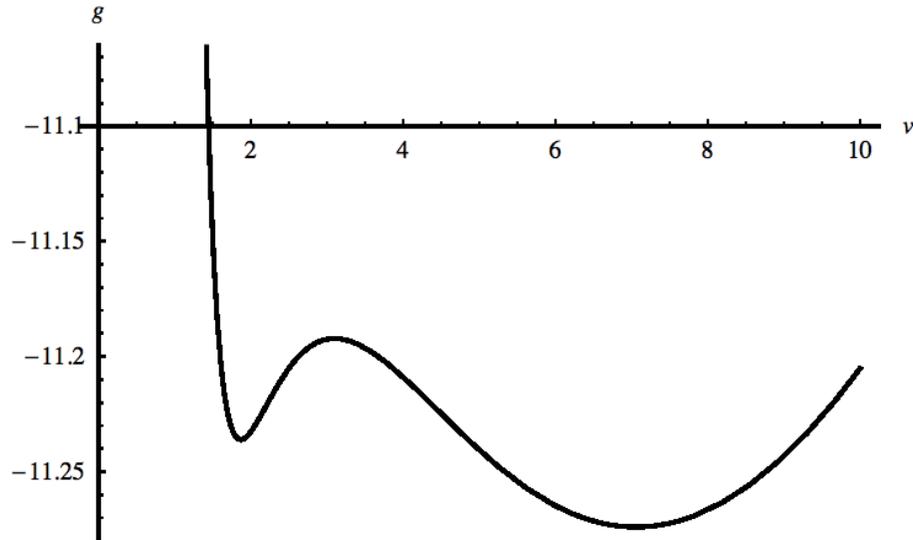


Figura 30: Curva g vs v para $T = 2,7 < T_c$ y $p_{coex} < p < p_{min}$. Este caso es el opuesto del de la figura 27, ahora se tiene de nuevo un mínimo metaestable pero de volumen líquido, un máximo inestable, y un mínimo estable de equilibrio a un volumen \bar{v} de gas. El potencial químico del gas μ es menor que el potencial químico del líquido metaestable μ_{meta} . Este estado metaestable es un *líquido sobrecalentado*.

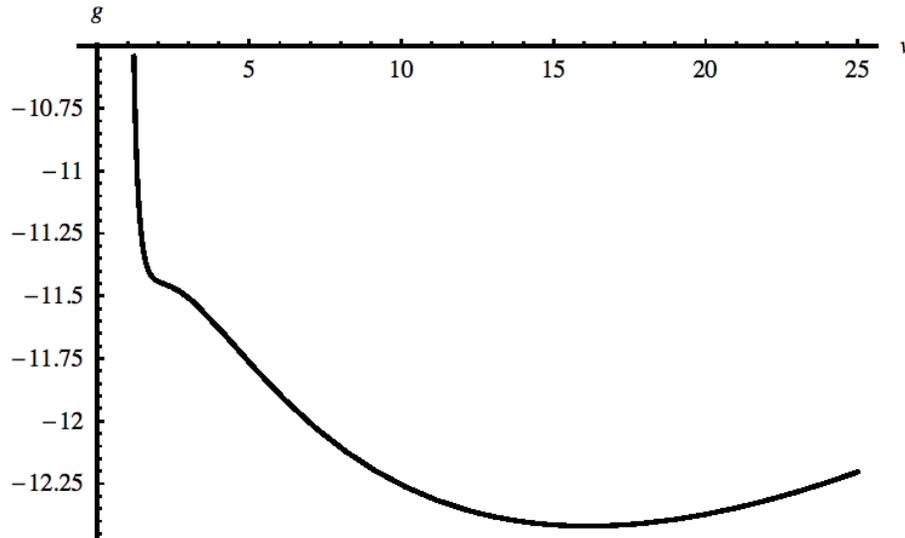


Figura 31: Curva g vs v para $T = 2,7 < T_c$ y $p > p_{min}$. Este caso es el opuesto del de la figura 25, ahora se tiene un sólo mínimo estable correspondiente a un gas en \bar{v} .

Las gráficas anteriores nos muestran que cuando $T < T_c$ e iniciamos a una presión alta, se obtiene un volumen molar pequeño, que identificamos como un líquido. Conforme bajamos la presión (siempre a la misma temperatura), el volumen aumenta de manera continua, hasta que alcanzamos una zona en la que se mantiene un líquido estable, con la posible aparición de un gas sobreenfriado metaestable. Este paso sigue siendo continuo en el volumen, hasta que se alcanza una presión muy precisa, llamada de coexistencia en la que existen dos soluciones estables, una de volumen de líquido en equilibrio con otra de volumen mucho mayor, de gas, y discontinua con respecto a la anterior. Si continuamos bajando la presión el volumen del gas se incrementa de manera continua. Vuelve a haber una región donde se halla un gas estable y un líquido sobrecalentado metaestable, y finalmente, a presiones muy bajas, sólo un gas estable. Vea la figura ?.

Una situación interesante es la siguiente. Primero, notamos que para volúmenes v tales que $v_g < v < v_l$, el gas es inestable (y por eso es discontinua la transición). Sin embargo, nada nos impide considerar una cantidad de gas N en un volumen V dado tal que el volumen por átomo $v = V/N$ sea $v_g < v < v_l$ y la temperatura se ajuste a $T < T_c$. Pregunta, ¿qué le sucede al sistema? tal estado, sabemos es inestable ... el sistema se “rompe” o se separa en dos regiones espaciales, una en la que el volumen molar es v_l y otra en la que es v_g . Este fenómeno se llama *separación de fases* y lo estudiamos a continuación.

25.4. Separación de fases

Para temperaturas y presiones por abajo de la transición, $T < T_c$ y $p < p_c$, hallamos que existe una presión de coexistencia p_{coex} , tal que el sistema puede tener dos volúmenes estables, uno del líquido v_l y otro del vapor v_g . Los valores p_{coex} , v_l y v_g se hallan imponiendo que las presiones y los potenciales químicos son los mismos en las dos fases $p(v_l, T) = p(v_g, T)$ y $\mu(v_l, T) = \mu(v_g, T)$ y la temperatura es la misma pues se encuentran sobre la misma isoterma. Estas condiciones son equivalentes a la “construcción de Maxwell de las áreas iguales”.

Las fórmulas de f , s y e arriba descritas al inicio de la sección 25 son válidas para todos los valores de v y T si $T > T_c$. Si $T < T_c$ son también válidas siempre y cuando el volumen v esté fuera de la región de coexistencia. Es decir si el volumen está en el intervalo $v_l < v < v_g$, para $T < T_c$ existe separación de fases y los valores de f , e y s se calculan como se explica a continuación.

Sea $T < T_c$ y $v_l < v < v_g$. El sistema se encuentra dentro de la región inestable o metaestable, y se separa en dos fases: una parte de fluido adquiere la densidad del líquido estable a esa temperatura, $\rho_l = v_l^{-1}$, y la otra parte del fluido toma la densidad del vapor estable $\rho_g = v_g^{-1}$. Estas fases, a su vez, se encuentran a la misma presión y potencial químico $p(v_l, T) = p(v_g, T)$ y $\mu(v_l, T) = \mu(v_g, T)$. La pregunta es *cuánta* cantidad del fluido está en la fase líquida y cuánta en la vapor. La respuesta es la llamada “regla de la palanca” que está basada en la conservación del volumen y número de partículas totales. Sean V y N el volumen y el número de partículas de la muestra; claramente, $v = V/N$. Sean V'_l , V'_g y N_l , N_g los volúmenes y números de partículas en las fases líquida y vapor respectivamente. Se debe obedecer que

$$V'_l + V'_g = V \quad \text{y} \quad N_l + N_g = N. \quad (378)$$

Debido a que la fase líquida tiene densidad ρ_l y la vapor ρ_g , tenemos

$$N_l = \rho_l V'_l \quad \text{y} \quad N_g = \rho_g V'_g, \quad (379)$$

y si ahora definimos $v'_l = V'_l/N$ y $v'_g = V'_g/N$, obtenemos

$$x_l = \frac{N_l}{N} = \frac{v'_l}{v_l} \quad \text{y} \quad x_g = \frac{N_g}{N} = \frac{v'_g}{v_g}. \quad (380)$$

Las cantidades x_l y x_g se llaman las fracciones molares del líquido y del vapor. De la segunda ecuación en (378) se sigue inmediatamente que

$$x_l + x_g = 1. \quad (381)$$

De la primera ecuación de (378), dividiendo entre N y usando las definiciones de las fracciones molares, hallamos

$$v_l x_l + v_g x_g = v. \quad (382)$$

La solución a estas dos ecuaciones (381) y (382) nos da las fracciones molares,

$$x_l = \frac{v - v_l}{v_g - v_l} \quad \text{y} \quad x_g = \frac{v_g - v}{v_g - v_l}. \quad (383)$$

La interpretación es la siguiente. Si el volumen total por partícula v está en el intervalo $v_l < v < v_g$, entonces, los volúmenes por partícula en las regiones líquida y vapor son,

$$v'_l = x_l v_l \quad \text{y} \quad v'_g = x_g v_g. \quad (384)$$

E insistimos, la densidad de la región líquida es $\rho_l = v_l^{-1}$ y la del vapor $\rho_g = v_g^{-1}$.

De manera análoga al volumen, cualquier cantidad extensiva es la suma de esa propiedad en el vapor mas la correspondiente en el líquido. Por ejemplo, consideremos la entropía,

$$S(V, N, T) = S(V'_l, N_l, T) + S(V'_g, N_g, T). \quad (385)$$

Ahora usamos la propiedad de extensividad de $S = Ns(V/N, T)$,

$$\begin{aligned} Ns(V/N, T) &= N_l s(V'_l/N_l, T) + N_g s(V'_g/N_g, T) \\ Ns(v, T) &= N_l s(v_l, T) + N_g s(v_g, T). \end{aligned} \quad (386)$$

Note que $s(v_l, T)$ y $s(v_g, T)$ son las entropías por partícula en la fase líquida y vapor respectivamente. Usando las definiciones de las fracciones molares, tenemos,

$$s(v, T) = x_l s(v_l, T) + x_g s(v_g, T). \quad (387)$$

Fórmulas similares se obtienen para f y e . Esta separación y discontinuidad en las cantidades f , s , e y v , definen a tal transición como de primer orden.

25.5. El calor latente y la ecuación de Clausius-Clapeyron

26. Fenómenos críticos en el fluido de van der Waals

La transición en el punto crítico es continua, sin embargo, está lejos de tener un comportamiento sencillo. Por el contrario, en la vecindad del punto crítico las propiedades físicas del fluido exhiben características muy diferentes de lo que ocurre en cualquier otro estado del fluido. A este conjunto de comportamientos se les conoce como “fenómenos críticos”.

Veamos cuatro propiedades del fluido de van der Waals en la vecindad del punto crítico, es decir, para temperaturas T cercanas a T_c . Esto se mide requiriendo que

$$\left| \frac{T - T_c}{T_c} \right| \ll 1. \quad (388)$$

26.1. La compresibilidad isotérmica κ_T .

La compresibilidad isotérmica se define como

$$\kappa_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T, \quad (389)$$

y es función de v y T . Resulta ser más fácil calcular su inverso,

$$\kappa_T^{-1} = -v \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T. \quad (390)$$

Suponemos $T > T_c$, el sistema sólo está en una fase, y usamos la ecuación de van der Waals,

$$\kappa_T^{-1} = v \frac{kT}{(v-b)^2} - \frac{2a}{v^2}. \quad (391)$$

Ahora evaluamos la compresibilidad en la isócara crítica, $v = v_c$, y usamos los valores del punto crítico, ecs.(368),

$$\begin{aligned} \kappa_T^{-1} &= v_c \frac{kT}{(v_c - b)^2} - \frac{2a}{v_c^2} \\ &= \frac{v_c}{(v_c - b)^2} \left(kT - \frac{8a}{27b} \right) \\ &= 6p_c \left(\frac{T - T_c}{T_c} \right), \end{aligned} \quad (392)$$

que nos da

$$\kappa_T = \frac{1}{6p_c} \left(\frac{T - T_c}{T_c} \right)^{-1}, \quad (393)$$

es decir, la compresibilidad isotérmica diverge en el punto crítico. Experimentalmente, se halla que la compresibilidad diverge con una potencia que se le denomina exponente crítico γ ,

$$\kappa_T \sim \left(\frac{T - T_c}{T_c} \right)^{-\gamma}. \quad (394)$$

Hallamos entonces que

$$\gamma = 1 \quad \text{van der Waals.} \quad (395)$$

La divergencia de la compresibilidad tiene consecuencias notorias, una es que la velocidad del sonido tiende a cero, otra es el fenómeno de la opalescencia crítica que consiste en que se desarrollan fluctuaciones en la densidad a todas las escalas, y por lo tanto en el índice de refracción, y como resultado todas las frecuencias de la luz son fuertemente dispersadas; el fluido se ve “opalescente”, es decir, “lechoso”. La completa comprensión de esta divergencia está de fondo en la explicación final que se obtuvo de los fenómenos críticos, explicación extremadamente no trivial!

26.2. El parámetro de orden

A temperaturas por abajo de la crítica, $T < T_c$, y a la presión adecuada, el sistema puede tomar dos valores del volumen v_l y v_g . Definimos al parámetro de orden de la transición como

$$\Delta v = v_l - v_g. \quad (396)$$

Esta cantidad depende de la temperatura, nos da información sobre la forma de la curva de coexistencia en el diagrama $p - v$, y se hace cero conforme la temperatura tiende a la crítica (por abajo), esto es, $\Delta v \rightarrow 0$ conforme $T \rightarrow T_c$. Por arriba de la temperatura crítica $T > T_c$, $\Delta v = 0$. En general, en una transición de fase de segundo orden, el parámetro de orden es aquella cantidad que es cero arriba de la transición y que de manera continua (con posible discontinuidad en la derivada) es diferente de cero abajo de la transición.

La curva de coexistencia en el diagrama $p - v$ es el lugar geométrico de los valores $v_l(T)$ y $v_g(T)$. Es una curva asimétrica alrededor de T_c , pero con curvatura diferente de cero en ese punto. Por lo tanto, muy cerca de la temperatura crítica, la curva puede aproximarse como simétrica, tal que podemos escribir,

$$v_l \approx v_c - \frac{1}{2}\Delta v \quad \text{y} \quad v_g \approx v_c + \frac{1}{2}\Delta v \quad \text{si} \quad \left(\frac{T_c - T}{T_c}\right) \ll 1. \quad (397)$$

Una de las condiciones de ser parte de la curva de coexistencia es que $p(v_l, T) = p(v_g, T)$. Usando este hecho, tenemos

$$\frac{kT}{v_l - b} - \frac{a}{v_l^2} = \frac{kT}{v_g - b} - \frac{a}{v_g^2}$$

$$\frac{kT}{v_c - \frac{1}{2}\Delta v - b} - \frac{a}{(v_c - \frac{1}{2}\Delta v)^2} \approx \frac{kT}{v_c + \frac{1}{2}\Delta v - b} - \frac{a}{(v_c + \frac{1}{2}\Delta v)^2} \quad (398)$$

Desarrollando ambos lados de la ecuación hasta segundo orden en $\Delta v/v_c$, esto es, incluyendo hasta términos $(\Delta v/v_c)^2$, se obtiene,

$$\left(\frac{\Delta v}{v_c}\right)^2 = 16 \left(\frac{T_c - T}{T_c}\right), \quad (399)$$

es decir

$$\Delta v = 4v_c \left(\frac{T_c - T}{T_c} \right)^{1/2}. \quad (400)$$

Experimentalmente se propone que el parámetro de orden tienda a cero con el exponente crítico β ,

$$\Delta v \sim \left(\frac{T_c - T}{T_c} \right)^\beta. \quad (401)$$

Hallamos pues,

$$\beta = \frac{1}{2} \quad \text{van der Waals.} \quad (402)$$

26.3. El calor específico a volumen constante

Consideramos al sistema sobre la isócara crítica, es decir $v = v_c$. Tenemos dos comportamientos. Para $T > T_c$, el sistema está en una sóla fase y usamos

$$c_v = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_T, \quad (403)$$

donde la entropía se obtiene de la energía libre de Helmholtz de van der Waals,

$$s(v, T) = k \left[\ln \left(\frac{v - b}{\lambda^3} \right) + \frac{5}{2} \right]. \quad (404)$$

Derivando, obtenemos,

$$c_v = \frac{3}{2}k \quad \text{para } T > T_c. \quad (405)$$

Notamos que este es el mismo valor de un gas ideal. Veremos a continuación que para $T < T_c$, la separación de fases genera una discontinuidad.

Para $T < T_c$ y $v = v_c$, tenemos separación de fases pues $v_l < v_c < v_g$, entonces

$$s(v_c, T) = x_l s(v_l, T) + x_g s(v_g, T) \quad (406)$$

donde las fracciones molares están dadas por las ecs.(383) con $v = v_c$. En la vecindad del punto crítico podemos de nuevo aproximar $v_l \approx v_c - \Delta v/2$ y $v_g \approx v_c + \Delta v/2$, con Δv dado por la ec. (400). Esto implica que las fracciones molares son $x_l \approx 1/2$ y $x_g \approx 1/2$. Sustituyendo en la ecuación anterior y desarrollando en $\Delta v/v_c$, obtenemos

$$\begin{aligned} s(v_c, T) &\approx \frac{1}{2}k \left[\ln \left(\frac{v_c - \frac{1}{2}\Delta v - b}{\lambda^3} \right) + \frac{5}{2} \right] + \frac{1}{2}k \left[\ln \left(\frac{v_c + \frac{1}{2}\Delta v - b}{\lambda^3} \right) + \frac{5}{2} \right] \\ &\approx k \left[\ln \left(\frac{v_c - b}{\lambda^3} \right) + \frac{5}{2} \right] - \frac{1}{2}k \ln \left(1 - \frac{\Delta v^2}{4(v_c - b)^2} \right) \\ &\approx k \left[\ln \left(\frac{v_c - b}{\lambda^3} \right) + \frac{5}{2} \right] - \frac{9}{32}k \left(\frac{\Delta v}{v_c} \right)^2 \\ &\approx k \left[\ln \left(\frac{v_c - b}{\lambda^3} \right) + \frac{5}{2} \right] - \frac{9}{2}k \left(\frac{T_c - T}{T_c} \right). \end{aligned} \quad (407)$$

Derivando con respecto a T , obtenemos

$$c_v \approx \frac{3}{2}k + \frac{9}{2}k \frac{T}{T_c} \quad \text{para } T < T_c. \quad (408)$$

Cuando $T = T_c$ por abajo, $c_v = 3k/2 + 9k/2$, es decir, hallamos una discontinuidad

$$c_v(v_c, T_c^-) - c_v(v_c, T_c^+) = \frac{9}{2}k. \quad (409)$$

Experimentalmente se halla que el calor específico diverge en T_c , desde ambos lados con el mismo exponente crítico α ,

$$c_v \sim \left| \frac{T_c - T}{T_c} \right|^\alpha. \quad (410)$$

Debido a que en el modelo de van der Waals, el calor específico no diverge sino solo es discontinuo, se considera que

$$\alpha = 0 \quad \text{van der Waals.} \quad (411)$$

26.4. La isoterma crítica

La isoterma crítica $p(v, T_c)$ tiene derivada cero y curvatura cero en cuando $v = v_c$ y $p \rightarrow p_c$ cuando $v \rightarrow v_c$. La pregunta es el comportamiento de pvs en la vecindad de v_c . Para esto, desarrollamos $p(v, T_c)$ alrededor de v_c ,

$$\begin{aligned} p(v, T_c) &= p(v_c, T_c) + \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_c (v - v_c) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2} \right)_c (v - v_c)^2 + \frac{1}{6} \left(\frac{\partial^3 p}{\partial v^3} \right)_c (v - v_c)^3 + \dots \\ &= p_c + \frac{1}{6} \left(\frac{\partial^3 p}{\partial v^3} \right)_c (v - v_c)^3 + \dots \\ &= p_c - \frac{3}{2} p_c \left(\frac{v - v_c}{v_c} \right)^3 + \dots \end{aligned} \quad (412)$$

Podemos reescribir

$$\frac{p - p_c}{p_c} = -\frac{3}{2} \left(\frac{v - v_c}{v_c} \right)^3 + \dots \quad \text{para } T = T_c. \quad (413)$$

Experimentalmente se encuentra que la dependencia es a través de un exponente crítico δ ,

$$\frac{p - p_c}{p_c} \sim \left(\frac{v - v_c}{v_c} \right)^\delta + \dots \quad (414)$$

Por lo tanto, obtenemos

$$\delta = 3 \quad \text{van der Waals.} \quad (415)$$

A. El máximo de la entropía implica el mínimo de la energía

La 2a. Ley dice que la entropía $S_T = S_T(E, V)$ de un sistema *cerrado* es máxima, esto implica

$$\delta^2 S_T = \delta^2 S + \delta^2 S_R < 0. \quad (416)$$

Sin embargo, si el reservior es mucho más grande que el subsistema (abierto) en cuestión, tenemos que

$$\delta^2 S_R \ll \delta^2 S \quad (417)$$

y, por lo tanto, $\delta^2 S < 0$. O sea

$$\delta^2 S = \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial^2 S}{\partial E^2} \right)_V \delta E^2 + 2 \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial E} \delta V \delta E + \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \right)_E \delta V^2 \right] < 0 \quad (418)$$

Se puede mostrar que esta condición es equivalente a

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial E^2} \right)_V < 0 \quad (419)$$

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \right)_E - \frac{\left(\frac{\partial^2 S}{\partial E \partial V} \right)^2}{\left(\frac{\partial^2 S}{\partial E^2} \right)_V} < 0. \quad (420)$$

(419) y (420) implican

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \right)_E < 0 \quad (421)$$

Con las condiciones (419) y (420) podemos mostrar que la energía $E = E(S, V, N)$ es un mínimo. Es decir, queremos mostrar que

$$\delta^2 E = \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \right)_V \delta S^2 + \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} \delta V \delta S + \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right)_S \delta V^2 \right] > 0. \quad (422)$$

Esto es equivalente a mostrar que

$$\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \right)_V > 0 \quad (423)$$

$$\left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right)_S - \frac{\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} \right)^2}{\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \right)_V} > 0 \quad (424)$$

Para proceder vamos a hallar relaciones entre S_{EE}, S_{VV}, S_{EV} y E_{SS}, E_{VV}, E_{SV} , en notación obvia.

A.1. Relación entre S_{EE} y E_{SS} . Demostración de (423).

Iniciamos con E_{SS} ,

$$\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\right)_V = \frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \quad (425)$$

donde usamos $T = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V$. Aquí $T = T(S, V)$ pero, de la relación fundamental $S = S(E, V)$ o $E = E(S, V)$ podemos escribir $T = T(E(S, V), V)$. Así,

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial}{\partial S} T(E(S, V), V)\right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial E}\right)_V \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial}{\partial E} \frac{1}{\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V}\right) T, \quad (426)$$

y obtenemos

$$\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\right)_V = T \frac{\partial}{\partial E} \frac{1}{\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V} = -\frac{T}{\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial E^2}\right)_V = -T^3 \left(\frac{\partial^2 S}{\partial E^2}\right)_V. \quad (427)$$

Por lo tanto, usando (419)

$$\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\right)_V = -T^3 \left(\frac{\partial^2 S}{\partial E^2}\right)_V > 0. \quad (428)$$

i.e. demostramos (423).

A.2. Relación entre E_{SV} y S_{EV} .

De la Primera Ley,

$$dE = TdS - pdV, \quad (429)$$

$$\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} = \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S. \quad (430)$$

De manera análoga,

$$dS = \frac{1}{T}dE + \frac{p}{T}dV, \quad (431)$$

$$\frac{\partial^2 S}{\partial E \partial V} = \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V = \left(\frac{\partial}{\partial V} \frac{1}{T}\right)_E = -\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_E \quad (432)$$

Ahora veamos la relación entre $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S$ y $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_E$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_E + \left(\frac{\partial T}{\partial E}\right)_E \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S \quad (433)$$

pero

$$\left(\frac{\partial T}{\partial E}\right)_V = \frac{1}{C_V} \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S = -p \quad (434)$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_E - \frac{p}{C_V}. \quad (435)$$

Por lo tanto, de (430) y (432) se sigue que,

$$\frac{\partial E}{\partial S \partial V} = -T^2 \frac{\partial^2 S}{\partial E \partial V} - \frac{p}{C_V} \quad (436)$$

A.3. Relación entre E_{VV} , S_{VV} y S_{EV}

De la Primera Ley (429) tenemos

$$\left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right)_S = \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_S \quad (437)$$

y de la forma alternativa (431) obtenemos

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \right)_E = \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_E = \left(\frac{\partial p}{\partial V T} \right)_E. \quad (438)$$

Por lo tanto,

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \right)_E = \left(\frac{\partial p}{\partial V T} \right)_E = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_E - \frac{p}{T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_E \quad (439)$$

Usando la ecuación (432), podemos reescribir esta expresión como,

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \right)_E = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_E + p \frac{\partial^2 S}{\partial E \partial V}. \quad (440)$$

Consideremos ahora la siguiente identidad

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_E = \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_S + \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_E. \quad (441)$$

De la Primera Ley (429) obtenemos la relación de Maxwell

$$\left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V = - \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S, \quad (442)$$

que, junto con la ec.(430) nos permite reescribir

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_E = \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_S - \frac{p}{T} \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} \quad (443)$$

o también

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_E = - \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right)_S - \frac{p}{T} \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V}. \quad (444)$$

Sustituyendo esta última expresión en (440), obtenemos

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right)_E = -\frac{1}{T} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\right)_S - \frac{p}{T^2} \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} + p \frac{\partial^2 S}{\partial E \partial V} \quad (445)$$

Nos conviene despejar E_{VV} de esta ecuación

$$\left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\right)_S = -T \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V}\right)_E - \frac{p}{T} \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} + pT \frac{\partial^2 S}{\partial E \partial V} \quad (446)$$

que usando la relación (436) nos da la relación buscada

$$\left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\right)_S = -T \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right)_E + 2pT \frac{\partial^2 S}{\partial E \partial V} + \frac{p^2}{TC_V}. \quad (447)$$

A.4. Demostración de (424).

Hacemos un resumen de las expresiones halladas,

$$\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\right)_V = -T^3 \left(\frac{\partial^2 S}{\partial E^2}\right)_V \quad (448)$$

$$\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} = -T^2 \frac{\partial^2 S}{\partial E \partial V} - \frac{p}{C_V} \quad (449)$$

$$\left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\right)_S = -T \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right)_E + 2pT \frac{\partial^2 S}{\partial E \partial V} + \frac{p^2}{TC_V} \quad (450)$$

Ahora sí, con los lados izquierdos de las ecs.(448), (449) y (450), formamos la cantidad que queremos mostrar que es positiva,

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\right)_S - \frac{\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V}\right)^2}{\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\right)_V} &= -T \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right)_E + 2pT \frac{\partial^2 S}{\partial E \partial V} + \frac{p^2}{TC_V} \\ &\quad + \frac{\left(\frac{p}{C_V} + T^2 \frac{\partial^2 S}{\partial E \partial V}\right)^2}{T^3 \left(\frac{\partial^2 S}{\partial E^2}\right)_V} \\ &= -T \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right)_E + 2pT \frac{\partial^2 S}{\partial E \partial V} + \frac{p^2}{TC_V} \\ &\quad + \frac{\left(\frac{p^2}{C_V^2} + T^4 \left(\frac{\partial^2 S}{\partial E \partial V}\right)^2 + 2\frac{pT^2}{C_V} \frac{\partial^2 S}{\partial E \partial V}\right)}{T^3 \left(\frac{\partial^2 S}{\partial E^2}\right)_V} \\ &= -T \left[\left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right)_E - \frac{\left(\frac{\partial^2 S}{\partial E \partial V}\right)^2}{\left(\frac{\partial^2 S}{\partial E^2}\right)_V} \right] + 2pT \frac{\partial^2 S}{\partial E \partial V} + \frac{p^2}{TC_V} \\ &\quad + \frac{p^2}{C_V^2 T^3 \left(\frac{\partial^2 S}{\partial E^2}\right)_V} + 2\frac{pT^2}{C_V} \frac{\partial^2 S}{\partial E \partial V} \frac{1}{T^3 \left(\frac{\partial^2 S}{\partial E^2}\right)_V} \end{aligned} \quad (451)$$

donde en las líneas anteriores sólo desarrollamos y rearrreglamos el lado derecho.

Recordamos que,

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial E^2}\right)_V = -\frac{1}{T^2 C_V} \quad (452)$$

y esto nos permite reescribir la expresión (451) como

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\right)_S - \frac{\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V}\right)^2}{\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\right)_V} = & -T \left[\left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right)_E - \frac{\left(\frac{\partial^2 S}{\partial E \partial V}\right)^2}{\left(\frac{\partial^2 S}{\partial E^2}\right)_V} \right] \\ & + 2pT \frac{\partial^2 S}{\partial E \partial V} + \frac{p^2}{T C_V} - \frac{p^2 C_V T^2}{C_V^2 T^3} - 2 \frac{p T^2}{C_V} \frac{\partial^2 S}{\partial E \partial V} \frac{C_V T^2}{T^3}. \end{aligned} \quad (453)$$

Note que la segunda línea de la ecuación anterior se cancela, y obtenemos,

$$\left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\right)_S - \frac{\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V}\right)^2}{\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\right)_V} = -T \left[\left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right)_E - \frac{\left(\frac{\partial^2 S}{\partial E \partial V}\right)^2}{\left(\frac{\partial^2 S}{\partial E^2}\right)_V} \right] > 0. \quad (454)$$

El lado derecho es positivo debido a la condición de máximo de la entropía, vea ec.(420).

Por lo tanto,

$$\left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\right)_S - \frac{\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V}\right)^2}{\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\right)_V} > 0. \quad (455)$$

Esto es, demostramos la condición (424) y, por lo tanto, $E_T(S, V, N)$ es un mínimo en equilibrio termodinámico. QED.