

Vamos a estudiar sistemas complejos que serían muy difíciles de tratar si consideramos el movimiento individual de las partículas que los conforman. Estos sistemas lucen desordenados debido al gran número de partículas involucradas y a las distintas formas en que ellas pueden intercambiar la energía disponible. Para analizar tales sistemas usamos los principios de la *Termodinámica*. En nuestro estudio de la termodinámica definiremos un nuevo conjunto de variables físicas que describirán macroscópicamente el estado del sistema, y enunciaremos un conjunto de leyes que gobiernan el comportamiento de los referidos sistemas. Intentaremos también mostrar cómo es posible entender estas nuevas leyes sobre la base de las leyes de la mecánica de Newton.

Supongamos que las moléculas de un gas son partículas que coliden elásticamente, entre ellas y con las paredes del recipiente que contiene al gas. Especificando la posición y la velocidad inicial de cada partícula podemos aplicar las leyes de Newton y deducir, en principio, la posición y velocidad de cada partícula en cualquier tiempo futuro. Pudiéramos determinar ciertas propiedades observables (medibles) del sistema, siguiendo así una descripción microscópica. Debido al gran número de partículas, consideramos valores promedios de las cantidades microscópicas. Si el procedimiento de promediación se realiza siguiendo el movimiento de las partículas representativas en un gas, entonces estamos usando la *Teoría Cinética de los Gases*. Si para la promediación usamos las leyes de las probabilidades aplicadas a distribuciones estadísticas, estaríamos siguiendo la *Mecánica Estadística*. Es que en cualquier caso las propiedades termodinámicas (macroscópicas) son expresadas como promedios de propiedades moleculares (microscópicas). Las leyes de la termodinámica establecen relaciones entre las propiedades macroscópicas. En este punto la pregunta es ¿podemos describir un sistema y su interacción con el entorno en términos de un pequeño número de propiedades macroscópicas que sean medibles mediante operaciones simples? Al menos para un gas confinado e idealizado, podemos tener éxito a este nivel. Tales propiedades son la *Presión*, el *Volumen*, la *Temperatura*, la *Cantidad de Materia*, la *Energía Interna*, la *Entropía*. Las cuales se denominan también *Variables de Estado* del sistema termodinámico. Veremos en detalle por qué variables físicas como el *Calor* y el *Trabajo* no son variables de estado termodinámicas. A propósito, el enfoque macroscópico no es exclusivo de la termodinámica. Podemos, por ejemplo, medir la variación de cualquiera de las variables con la temperatura y obtener una Ecuación de Estado que describa la interdependencia entre las variables macroscópicas. En general podemos relacionar las variables macroscópicas con las microscópicas, ya que ellas describen de forma diferente la misma situación física. En efecto, las leyes de la termodinámica pueden ser expresadas cuantitativamente en términos de la *Mecánica Estadística*.

El concepto más interesante que estudiaremos es la Entropía. En la Entropía podemos encontrar física profunda. Nos dice que los sistemas no pueden ser perfectos, aun en situaciones ideales, en cuanto a la utilización de la energía interna, el desorden no lo permite. El desordenado, es el estado natural de los sistemas porque requiere el menor gasto de energía, y el Universo tiende hacia un estado de entropía máxima. Nuestra civilización pretende luchar contra la Naturaleza para usarla a su favor, pero al final, la Naturaleza cobrará. Pareciera entonces que el mejor desarrollo tecnológico es el que afecte lo menos posible a la Naturaleza, el que se integra a ella y la resguarda.

I. LEY CERO: EQUILIBRIO TÉRMICO Y TEMPERATURA

Dos sistemas A y B pueden estar aislados el uno del otro y del entorno a ellos a través de paredes adiabáticas. Ambos sistemas pueden estar en estados diferentes y el cambio que experimenta uno no tiene efecto en el otro. Ahora, si la pared que separa a los sistemas A y B es sustituida por una pared diatérmica, se establece un flujo de energía en forma de calor (la noción de calor la definiremos con más precisión más adelante). El intercambio de energía permite que las variables macroscópicas de ambos sistemas cambien. Los cambios ocurren hasta que en ambos sistemas las variables macroscópicas se hacen constantes. Cuando esto ocurre decimos que ambos sistemas están en equilibrio térmico. En realidad dos sistemas no tienen por qué estar en contacto para estar en equilibrio térmico. A través de un tercer sistema C podemos descubrir si dos sistemas están en equilibrio térmico.

Ahora podemos enunciar la Ley cero de la Termodinámica:

Si dos sistemas A y B están cada uno en equilibrio térmico con un tercer sistema C , entonces A y B están en equilibrio térmico entre ellos.

Cuando dos cuerpos están en equilibrio térmico decimos que tienen la misma Temperatura. La temperatura es la propiedad de un sistema que se iguala a la de otro cuando están en equilibrio térmico. Esto nos permite hacer otro enunciado de la Ley Cero de la termodinámica:

Existe una cantidad escalar denominada Temperatura, que es una propiedad de todos los sistemas termodinámicos en equilibrio. Dos sistemas están en equilibrio térmico si y solo si sus temperaturas son iguales.

La Ley Cero nos permite construir termómetros para la medición de la temperatura. Para ello necesitamos una sustancia que tenga una propiedad que varíe con la temperatura. A esa sustancia denominaremos sustancia termométrica (ST) y a la propiedad que depende de la temperatura propiedad termométrica (PT). La ST puede ser el mercurio (Hg) y la PT el volumen. Otras PT s pueden ser la presión, la resistencia eléctrica, la longitud de un alambre, el calor en un filamento de un bombillo. Cada ST conduce a una escala termométrica (ET) particular. Entonces, es preciso adoptar un estándar mediante una ST , una PT y una ET .

Si nuestro termómetro estándar está basado en la medición de una PT , digamos x , tal que

$$T(x) = mx + b, \quad (1)$$

entonces sólo hace falta escoger dos puntos de calibración. En general, la dependencia de la temperatura con la PT puede ser más complicada. Sin embargo, al menos en pequeños rangos de temperatura podemos hacer esta aproximación con suficiente precisión.

II. ESCALA DE TEMPERATURA KELVIN

En esta escala escogemos el cero como uno de los puntos de calibración de tal forma que la PT también se anule. Así, $b = 0$. Un grupo muy selecto de especialistas ha acordado, y sería muy conveniente que nosotros también estemos de acuerdo, que el otro punto de calibración sea el triple del agua (T_3), en donde el hielo, el agua líquida y el vapor de agua coexisten en equilibrio. Se ha convenido que:

$$T_3 = 273,16K,$$

donde K (por Kelvin) es la unidad internacional de temperatura. De esta forma

$$T(x) = T_3 \frac{x}{x_3}, \quad (2)$$

donde x_3 es la PT en el punto triple del agua. Esta escala de temperatura depende, salvo en el punto triple, de las ST s y las PT s. Tenemos que resolver este problema definiendo una escala de temperatura más conveniente para efectos de la formulación de las leyes de la física.

III. ESCALA DE TEMPERATURA PARA UN GAS IDEAL

La menor variación en las lecturas de temperatura se ha encontrado en los termómetros de gas a volumen constante. A la vez, cuando reducimos la cantidad de gas, y por consiguiente su presión, la variación en las lecturas de temperatura se hace más pequeña independientemente del tipo de gas. El termómetro de gas a baja presión (gas ideal) y a volumen constante, consiste de una cápsula de gas conectada a un manómetro de Hg en forma de U , “conectado” por el otro extremo a la atmósfera. El manómetro a su vez está conectado a un reservorio que permite ajustar el cero de la escala (para mantener el gas a volumen constante) y a la vez medir la altura del reservorio respecto al cero de la escala. Así la presión del gas está dada por la diferencia entre la presión atmosférica y el producto de la densidad del mercurio con la aceleración debido a la gravedad y la altura. Para cierta cantidad de gas, digamos oxígeno, sumergimos la cápsula en un “baño” de agua en el punto triple y medimos la presión, es decir, la altura del reservorio. Luego sumergimos la cápsula en el ambiente o baño cuya temperatura queremos medir y medimos la nueva presión a volumen constante. Extraemos algo de oxígeno y repetimos el procedimiento tantas veces como podamos. Estas mediciones de temperatura y presión las podemos graficar y extrapolar al valor de cero presión. Ahora cambiamos el gas (Nitrógeno, Aire, Helio, Hidrógeno, etc.). Se ha observado que la extrapolación de las rectas para distintos gases convergen a la misma temperatura. Esto nos permite definir la temperatura de una forma más general (aunque depende de los gases ideales):

$$T(p) = T_3 \lim_{p_3 \rightarrow 0} \frac{p}{p_3} \quad (\text{a volumen constante}). \quad (3)$$

Es posible definir una escala de temperatura independiente de las propiedades de la ST . Esta es la escala de temperatura termodinámica absoluta y no la discutiremos en este curso.

Es imposible enfriar un sistema por debajo del cero absoluto. Más aún, no se ha podido alcanzar el cero absoluto. Además, el movimiento molecular no cesa en el cero absoluto (esto lo pudiéramos estudiar en un curso de física 41, si quieres aprender física informalmente). La mecánica cuántica (física de lo muy, muy pequeño) nos enseña que existe un límite inferior no nulo para la energía cinética molecular, aun en el cero absoluto.

IV. EXPANSIÓN TÉRMICA

Por razones de completitud, es preciso referirnos brevemente a la expansión térmica, la cual tiene muchas aplicaciones.

Si la temperatura de una barilla metálica de longitud L se incrementa en una cantidad ΔT , se ha encontrado que la longitud se incrementa en una cantidad

$$\Delta L = \alpha L \Delta T, \quad (4)$$

donde α es el coeficiente de expansión térmica lineal. Ahora, si la expansión es volumétrica

$$\Delta V = \beta V \Delta T, \quad (5)$$

donde V es el volumen y β es el coeficiente de expansión térmica volumétrica.

Hay ciertos dispositivos que funcionan aprovechando esta propiedad de los materiales. Por ejemplo, en tableros eléctricos, termómetros de torsión, entre otros, y hay que tomarla en cuenta cuando se construyen puentes y edificaciones en general.

La expansión (contracción) térmica “anómala” del agua es perfecta para garantizar la vida acuática cuando se alcanzan temperaturas de congelamiento del agua (escuchar la canción: El Hombre y El Agua, de Joan Manuel Serrat, en su disco Utopía, 1992).

V. PROPIEDADES MACROSCÓPICAS DE UN GAS

Podemos realizar experimentos controlados y determinar cómo depende el volumen de otras cantidades termodinámicas. Si hacemos un diseño experimental que nos permita mantener la temperatura y presión constantes, pero variando la cantidad de gas (el número de moléculas), encontraremos que para distintos gases la relación $V(N)$ es lineal, esto es,

$$V(N) = C N, \quad (6)$$

donde C es una constante; esto se conoce como la Ley de Avogadro. Si ahora mantenemos N y T constantes, y variamos la presión, encontraremos que el gas satisface la Ley de Boyle:

$$V(p) = C' p^{-1}, \quad (7)$$

donde C' es otra constante. Si mantenemos ahora p y N constantes, variando la temperatura, encontraremos que

$$V(T) = C'' T, \quad (8)$$

donde C'' es otra constante, es decir, la Ley de Gay-Lussac o de Charles.

VI. ECUACIÓN DE ESTADO PARA UNA GAS IDEAL

Con todos los datos experimentales acumulados sobre las propiedades macroscópicas de los gases (cuando consideramos bajas densidades) se ha encontrado el siguiente hecho sorprendente: para cualquier conjunto de variables termodinámicas, un gas ideal satisface en estado de equilibrio la siguiente ecuación de estado

$$\frac{pV}{NT} = k, \quad (\text{forma molecular}) \quad (9)$$

donde

$$k = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$$

es la constante de Boltzman.

Si el número de moles se define como

$$n = \frac{N}{N_A},$$

donde N_A es el número de Avogadro

$$N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1},$$

la ecuación de estado (9) la podemos escribir en términos de la constante universal de los gases

$$R = kN_A = 8,31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

como

$$pV = nRT \text{ (forma molar)}. \quad (10)$$

Decimos entonces que para bajas densidades los gases reales siguen la ecuación de estado (9) o equivalentemente (10). Además, enfatizamos que las propiedades macroscópicas observadas (y enunciadas como “Leyes” a través de (6), (7) y (8)) están contenidas en (9) o en (10).

VII. MODELO DEL GAS IDEAL

Queremos ahora profundizar nuestra noción de presión y temperatura (no hace falta profundizar nuestra noción de volumen y número de moléculas, vamos a estar claros). Para ello hagamos la siguiente aproximación a un gas ideal:

1. Está constituido por partículas, denominadas moléculas (idénticas);
2. Las moléculas se mueven al azar y obedecen las Leyes de Newton
3. En número total de moléculas es grande;
4. El volumen de las moléculas es despreciable respecto al volumen ocupado por el gas;
5. Las fuerzas actúan durante las colisiones;
6. Las colisiones son elásticas y de duración despreciable.

VIII. CÁLCULO CINÉTICO DE LA PRESIÓN

Basándonos y usando las consideraciones anteriores para un gas ideal, se puede demostrar que un gas confinado a cierto volumen la presión sobre cualquier pared del recipiente es

$$p = \frac{1}{3} \rho \overline{v^2}, \quad (11)$$

donde v es la velocidad molecular y ρ es la densidad dada por

$$\rho = \frac{Nm}{V} = \frac{nM}{V}$$

siendo m la masa molecular y $M = N_A m$ la masa molar. Del resultado anterior se desprende que la raíz de la velocidad cuadrática media es

$$v_{rms} = \sqrt{\frac{3p}{\rho}}. \quad (12)$$

IX. CÁLCULO CINÉTICO DE LA TEMPERATURA

Usando el resultado anterior y la ecuación de estado para un gas ideal, se puede encontrar que

$$\frac{3}{2} kT = \frac{1}{2} m \overline{v^2} \quad (13)$$

o equivalentemente que

$$\frac{3}{2} RT = \frac{1}{2} M \overline{v^2} \quad (14)$$

A partir de este resultado obtenemos

$$v_{rms} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}. \quad (15)$$

X. CÁLCULO ESTADÍSTICO DE LA VELOCIDAD PROMEDIO, VELOCIDAD CUADRÁTICA MEDIA Y VELOCIDAD MÁS PROBABLE

Si hacemos un experimento y medimos la distribución de velocidades en un gas monoatómico a baja densidad, observaremos que el histograma se ajusta muy bien a la siguiente función propuesta por Maxwell

$$n(v) = 4\pi N \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-mv^2/2kT} \quad (16)$$

donde π es el famoso 3, 14. Esta es la función de distribución de velocidades. $n(v)dv$ representa el número de moléculas con velocidades entre v y $v + dv$. Así,

$$\int_0^\infty n(v)dv$$

debe ser N , y en efecto lo es.

Hagamos otra pruebita a la función de distribución de Maxwell. Calculemos el promedio de la velocidad cuadrática. Se encuentra que este promedio es (ver problema 11 del primer problemario):

$$\overline{v^2} = \frac{3kT}{m} \quad (17)$$

y en consecuencia la v_{rms} coincide con el cálculo cinético, como debe ser

$$v_{rms} = (3kT/m)^{1/2} = 1,73 (kT/m)^{1/2}. \quad (18)$$

Ya que podemos confiar en la función de distribución de Maxwell, calculemos ahora la velocidad promedio, resultando

$$\bar{v} = (8kT/\pi m)^{1/2} = 1,60 (kT/m)^{1/2}. \quad (19)$$

La velocidad más probable corresponde al máximo de la función de distribución

$$v_p = (2kT/m)^{1/2} = 1,41 (kT/m)^{1/2}. \quad (20)$$

Observe que $v_p < \bar{v} < v_{rms}$.

La distribución de velocidades explica por qué el agua se evapora sin alcanzar la temperatura de ebullición y por qué la evaporación es un proceso de enfriamiento. Explica por qué las reacciones químicas aumentan cuando aumentamos la temperatura. También por qué el hidrógeno se escapa con mayor facilidad que el oxígeno y el nitrógeno de nuestra atmósfera.

XI. CÁLCULO ESTADÍSTICO DE LA ENERGÍA INTERNA, ENERGÍA PROMEDIO Y ENERGÍA MÁS PROBABLE

Se puede demostrar que la energía interna para un gas ideal está dada por

$$E_i = \frac{3}{2} NkT. \quad (21)$$

(ver problema 12 del problemario). A temperatura constante la energía interna de un gas ideal no cambia.

XII. TRABAJO REALIZADO SOBRE UN GAS

El diferencial de trabajo realizado sobre un gas es

$$dW = -pdV. \quad (22)$$

Para un proceso termodinámico a presión constante (isóbaro)

$$W = p(V_i - V_f). \quad (23)$$

Para un proceso termodinámico a volumen constante (isócoro)

$$W = 0. \quad (24)$$

Para un proceso termodinámico a temperatura constante (isotermo), si el gas es ideal

$$W = NkT \ln(V_i/V_f). \quad (25)$$

Para un proceso termodinámico en donde el sistema está aislado térmicamente (adiabático),

$$pV^\gamma = \text{constante},$$

donde γ es el ratio de calores específicos molares (esta relación la justificaremos más adelante),

$$W = \frac{p_f V_f - p_i V_i}{\gamma - 1}. \quad (26)$$

En general, el trabajo depende de la trayectoria que sigamos en el proceso termodinámico. El trabajo no es una variable de estado. Por ejemplo, si realizamos un proceso cíclico, el trabajo inicial sobre el sistema es diferente al trabajo final sobre el sistema.

XIII. ENERGÍA INTERNA DE UN GAS IDEAL

La única contribución a la energía interna (que si es una variable de estado) en un gas ideal es la energía cinética de las moléculas, así

$$E_i = \frac{1}{2} N m v_{rms}^2 = \frac{1}{2} n M v_{rms}^2 = \frac{3}{2} n R T = \frac{3}{2} N k T \quad (27)$$

La variación de la energía interna en un gas ideal monoatómico está determinada por la variación de la temperatura. Obviamente sobre una isoterma la energía interna es constante y en un proceso cíclico la energía interna inicial es igual a la energía interna final, característico de una variable de estado.

Una forma de cambiar la energía interna de un gas ideal es realizando trabajo sobre él (o permitiendo que el gas realice trabajo sobre su ambiente externo).

XIV. CALOR

El calor es la energía que fluye entre un sistema y su entorno debido a una diferencia de temperatura. El calor no es una propiedad intrínseca del sistema, es decir, no es una variable de estado. Si la energía fluye hacia el sistema, el calor, a sea Q , es positivo (en este caso la temperatura del entorno es mayor que la del sistema); si la energía fluye desde el sistema, Q es negativa (la temperatura del sistema es mayor que la del entorno); si $Q = 0$, no fluye energía (el sistema se encuentra en equilibrio térmico con el entorno). La unidad internacional para Q es el Joule, obviamente.

XV. PRIMERA LEY DE LA TERMODINÁMICA

Si analizamos un diagrama pV entre dos isotermas podemos concluir que tanto el calor como el trabajo dependen de la trayectoria del proceso termodinámico. Sin embargo, sorprendentemente, se ha observado experimentalmente que $Q + W$ no depende del proceso de cambio de un estado de equilibrio a otro. Es esta la única combinación de Q y W que no cambia, $Q - W$ si cambia, o $Q + 2W$... Este hecho experimental es enunciado a través de la primera Ley de la Termodinámica y se puede considerar como una generalización del Principio de conservación de la energía.

La energía interna de un sistema aumenta si suministramos energía mediante calor o trabajo.

$$\Delta E_i = Q + W. \quad (28)$$

Sobre una isoterma y para un gas ideal la energía interna se mantiene constante, esto es, $Q = -W$.

La capacidad calórica se define como

$$C = \frac{Q}{\Delta T}. \quad (29)$$

Se puede demostrar que la capacidad calórica molar a volumen constante es

$$c_V = \frac{3}{2}R, \quad (30)$$

para un gas ideal monoatómico.

Análogamente, se puede demostrar que la capacidad calórica molar a presión constante es

$$c_p = c_V + R = \frac{5}{2}R. \quad (31)$$

XVII. RADIO DE CALORES ESPECÍFICOS PARA UN GAS IDEAL MONOATÓMICO: RELACIÓN pV EN UN PROCESO ADIABÁTICO

En un proceso adiabático $Q = 0$, y en consecuencia $dE_i = dW$. Para un gas ideal

$$V dp + p dV = nR dT$$

$$V dp = dW + nR dT = dE_i + nR dT = c_V n dT + nR dT = n c_p dT$$

$$\frac{V dp}{p dV} = -c_p/c_V = -\gamma = -5/3 \text{ (para un gas ideal monoatómico)}$$

$$\frac{dp}{p} = -\gamma \frac{dV}{V}$$

$$pV^\gamma = \text{constante.}$$

XVIII. PROCESOS REVERSIBLES E IRREVERSIBLES

El cambio en un proceso reversible es lento de tal forma que la transición es de un estado de equilibrio a otro. Si ocurre una salida del equilibrio, ésta es muy pequeña. Por ejemplo, un pequeño aumento de temperatura en el sistema hace que ceda energía al entorno hasta alcanzar de nuevo el equilibrio. Podemos decir que en un proceso reversible se regresa al estado inicial mediante un cambio diferencial en el entorno.

El cambio en un proceso irreversible es muy rápido y no se sabe exactamente qué ocurre en la transición hasta que se alcanza el equilibrio. El sistema pasa de un estado de equilibrio inicial a otro final, mediante una serie de estados del no equilibrio. La presión y la temperatura sólo están bien definidos en el equilibrio.

En la práctica todos los procesos son irreversibles; un proceso reversible es ideal, pero podemos crear las condiciones experimentales para acercarnos a él. No todos los procesos que ocurren lentamente son reversibles. Por ejemplo, si el proceso lento se realiza con fricción, el sistema no retornará al estado inicial. Así un proceso cuasiestático es que aquel que se realiza lentamente pero no necesariamente es reversible. Un proceso reversible es isotérmico porque difiere respecto al estado anterior en una cantidad dT . También podemos reducir el volumen adiabáticamente. Un proceso adiabático puede ser reversible o irreversible. La temperatura puede elevarse en una compresión adiabática ($Q = 0$) puesto que el trabajo realizado sobre el sistema produce un incremento de la energía interna. El ΔE_i y el correspondiente ΔT no son iguales en procesos adiabáticos reversibles e irreversibles. Sin embargo, ΔE_i es igual, independientemente de la trayectoria, para procesos reversibles y aun para procesos irreversibles (ΔE_i depende sólo de las variables de estado finales e iniciales). Veremos que la Entropía, S , es una variable de estado cuyo cambio, en cualquier proceso irreversible, puede encontrarse escogiendo adecuadamente procesos reversibles que conecten los mismos estados inicial y final del proceso irreversible.

XIX. FORMULACIÓN DE KELVIN-PLANCK PARA LA SEGUNDA LEY DE LA TERMODINÁMICA: MÁQUINA DE CALOR

Una máquina de calor es un dispositivo que convierte calor en trabajo útil. Esto es, la energía fluye hacia el sistema en forma de calor y parte de esta energía sale del sistema en forma de trabajo hecho sobre el entorno. Ustedes conocen el proceso inverso, trabajo convertido en calor: las fuerzas de fricción convierten el trabajo en energía interna y esta energía puede ser transferida al entorno en forma de calor. Otro ejemplo es el trabajo mecánico sobre un generador eléctrico que envía corriente a sus hogares, donde un calentador eléctrico convierte el trabajo en energía interna, la cual fluye como calor. Un cilindro con pistón (tapa móvil) que contiene un gas ideal y sobre un reservorio térmico a cierta temperatura es un ejemplo representativo de una máquina de calor. Permitimos que el gas se expanda a isotérmicamente. El calor entra al gas desde el reservorio y el gas realiza trabajo. Listo, inventamos la máquina de calor, salvo algunos “detalles” tecnológicos. Como la temperatura es constante la energía interna no cambia, obteniendo así un dispositivo que convierte calor en trabajo. Pero nuestra máquina de calor quiere algunos ajustes para que resulte útil. Por ejemplo, no puede operar indefinidamente. El cilindro tiene una altura definida. Una maquina más útil es la que opera en un ciclo, regresando al punto de partida después de realizar cierto trabajo y así indefinidamente. Supongamos que el ciclo se realiza reversiblemente. Un ciclo en el sentido horario realiza trabajo negativo, es decir, el trabajo realizado por el sistema, que es justo lo que se busca. Un posible ciclo para una máquina de calor puede ser:

1. Aumentamos la temperatura manteniendo el volumen constante (proceso isócoro), la presión aumenta;
2. Aumentamos la temperatura manteniendo la presión constante y permitiendo que el gas se expanda (aumento de volumen en un proceso isóbaro);
3. Disminuimos la temperatura manteniendo el volumen constante (proceso isócoro), la presión disminuye;
4. Disminuimos la temperatura manteniendo la presión constante mientras el volumen decrece a su valor inicial (compresión isóbara).

En los procesos 1 y 2 el calor es positivo, es decir, entra; en los procesos 3 y 4 el calor sale. El calor entrante es

$$Q_E = Q_1 + Q_2 \quad (32)$$

y el calor saliente

$$Q_S = Q_3 + Q_4. \quad (33)$$

Así, el calor neto es

$$Q = Q_E + Q_S \quad (34)$$

o equivalentemente

$$Q = |Q_E| - |Q_S|. \quad (35)$$

En el ciclo $\Delta E_i = 0$, por tanto según la primera Ley de la Termodinámica, $W = -Q$ por lo que podemos escribir

$$|W| = |Q| \quad (36)$$

y en consecuencia

$$|Q_E| > |Q_S|. \quad (37)$$

Muy bien, ahora definamos el rendimiento o eficiencia de la máquina de calor como la razón entre la cantidad neta de trabajo realizado por el gas sobre el entorno durante un ciclo y la cantidad de calor entrante:

$$e = \frac{|W|}{|Q_E|} = 1 - \frac{|Q_S|}{|Q_E|}. \quad (38)$$

Si lográramos que $|Q_S| = 0$ la máquina fuera perfecta, pero la segunda Ley de la Termodinámica nos dice que esto es imposible, es decir, no es posible construir una máquina de calor 100% eficiente ($e = 1$). La segunda Ley de la Termodinámica en la formulación de Kelvin-Planck nos dice:

*No es posible en un proceso **cíclico** convertir calor completamente en trabajo sin que ocurra otro cambio.*

En otras palabras, es imposible reducir $|Q_S|$ a cero. Pero ¿Por qué no?.

Observe el énfasis que se hace en la palabra cíclico. Hemos visto que el calor inyectado a un gas ideal se puede transformar completamente en trabajo, pero después de la expansión el gas no se encuentra en el mismo estado inicial. Para que el gas regrese al mismo estado inicial, tiene que ceder calor.

XX. FORMULACIÓN DE CLAUSIUS PARA LA SEGUNDA LEY DE LA TERMODINÁMICA: REFRIGERADOR

Un refrigerador es una máquina de calor funcionando en sentido inverso. En un refrigerador queremos producir un proceso antinatural, esto es, que fluya calor de menor a mayor temperatura. Entonces tenemos que pagar un precio: realizar trabajo produciendo un cambio. Así las cosas, tenemos

$$|W| = |Q_S| - |Q_E|. \quad (39)$$

porque ahora $W > 0$. Definamos la eficacia como el inverso de la eficiencia:

$$\eta = \frac{|Q_E|}{|W|} = \frac{|Q_E|}{|Q_S| - |Q_E|}. \quad (40)$$

En un refrigerador perfecto $W = 0$ y por tanto $K \rightarrow \infty$. La segunda Ley de la Termodinámica en la formulación de Clausius nos dice:

No es posible en un proceso cíclico que el calor fluya de un cuerpo a otro cuerpo con mayor temperatura, sin que otro cambio ocurra.

Podemos decir entonces que no existen refrigeradores perfectos, son antinaturales. A propósito, ya se ha inventado el refrigerador ecológico (green refrigerator), que disminuye hasta la mitad el consumo de energía eléctrica, libera mucho menos monóxido de carbono y no dañan la capa de oxono. Uno de los más prometedores para uso doméstico es el basado en el poder termoeléctrico (efecto Peltier) y puede trabajar como máquina de calor y como refrigerador. Esta máquina térmica puede sustituir a la basada en el compresor de vapor, pero su consumo eléctrico es aún elevado. Nada es perfecto.

XXI. CICLO DE CARNOT

Se puede demostrar que la formulación de Kelvin–Pack y la de Clausius son equivalentes. Pero no nos avocaremos a esto. Más bien nos preguntamos lo siguiente: ¿Cual es la máquina térmica ideal? Además, respondiendo esta pregunta nos acercaremos a la variable de estado denominada Entropía que nos conducirá a una formulación fundamental de la segunda Ley de la Termodinámica. El ciclo ideal es el de Carnot, que procesa a un gas ideal como sustancia de trabajo y opera entre dos isothermas y dos adiabáticas. Así el trabajo realizado en el ciclo es el óptimo con el uso eficiente del calor entrante. Se puede demostrar fácilmente que el rendimiento es

$$e = 1 - \frac{T_B}{T_A}, \quad (41)$$

donde T_A t T_B son las temperaturas de trabajo alta y baja, respectivamente. O invirtiendo el ciclo que la eficacia es

$$\eta = \frac{T_B}{T_A - T_B}. \quad (42)$$

Podemos decir entonces que el rendimiento o la eficacia en un ciclo de Carnot dependen sólo de las temperaturas de los dos reservorios térmicos entre los cuales opera la máquina térmica.

Hemos usado un gas ideal como sustancia de trabajo; se pueden usar otras sustancias. Las máquinas de calor reales no operan en ciclos reversibles. La máquina de Carnot nos aporta información útil sobre el comportamiento de cualquier máquina térmica. Nos indica cuál es el límite superior en el rendimiento o eficacia de una máquina real y hacia dónde debemos apuntar nuestros esfuerzos.

Teorema de Carnot:

El rendimiento o eficacia de cualquier máquina térmica que opera entre dos temperaturas específicas nunca puede exceder el rendimiento o eficacia de una máquina de carnot que opere entre las dos mismas temperaturas.

XXII. ENTROPÍA

Hemos definido la variable de estado denominada temperatura, a través de la Ley cero de la Termodinámica, la variable de estado Energía Interna a través de la segunda Ley y veremos ahora cómo se puede definir la variable de estado denominada Entropía a través de la segunda Ley de la Termodinámica.

En un ciclo de Carnot la suma algebraica de Q/T es cero, independientemente del sentido del ciclo. Si consideramos un ciclo reversible cualquiera, podemos aproximarlos a un conjunto acoplado de ciclos de Carnot (dos ciclos de Carnot adyacentes tienen la misma isoterma). Haciendo los intervalos de temperatura lo suficientemente pequeños, podemos escribir

$$\sum \frac{Q}{T} = 0 \quad (43)$$

o en el límite de muy pequeñas diferencias de temperatura entre isotermas:

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0, \quad (44)$$

donde \oint indica que la integral se realiza en el ciclo. Observe que dQ no es una diferencial exacta. Este importante resultado nos permite definir

$$dS \equiv \frac{dQ}{T}, \quad (45)$$

que si es una diferencial exacta; S se comporta como una variable de estado, condición que no satisfacen Q y W ($\oint dQ \neq 0$; $\oint dW \neq 0$). S es la Entropía y tiene unidades en el sistema internacional $[S] = J/K$. ΔS entre dos estados de equilibrio tiene el mismo valor independientemente de las trayectorias que conecten esos dos estados.

De la primera Ley de la Termodinámica podemos escribir

$$dS = nc_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}. \quad (46)$$

El cambio de entropía entre dos estados de equilibrio, digamos inicial y final, resulta

$$\Delta S = nc_V \ln(T_f/T_i) + nR \ln(V_f/V_i). \quad (47)$$

Es evidente que en un ciclo $\Delta S = 0$, es decir, no hay cambio de entropía en un ciclo reversible. En general, para procesos reversibles podemos calcular el cambio de Entropía a través de

$$\Delta S = \int_i^f \frac{dQ}{T}. \quad (48)$$

Es importante señalar que la suma algebraica del cambio de entropía del entorno al sistema y el cambio de entropía del sistema no cambia para procesos reversibles. Esto es porque el calor entrante al sistema que produce el cambio de entropía proviene del entorno.

¿Cómo podemos calcular la Entropía para gases reales o procesos irreversibles?

La respuesta la encontramos en la Entropía como variable de estado:

Para encontrar el cambio de Entropía en una trayectoria irreversible entre dos estados de equilibrio, encuentre un proceso reversible que conecte estos mismos estados y luego calcule el cambio de entropía usando (48).

Esto lo podemos ilustrar mediante la expansión libre de un gas ideal. Si permitimos que el gas duplique su volumen contra el vacío, éste no realiza trabajo ($p = 0$). Consideremos además que el gas está confinado en un recipiente con paredes adiabáticas, así $Q = 0$. Por tanto, de la primera ley de la Termodinámica la temperatura inicial es igual a la final ($\Delta E_i = 0$) porque se trata de un gas ideal. La expansión libre es irreversible, perdemos control del sistema. Inicialmente el gas se encuentra confinado en un volumen V_i y finalmente ocupa un volumen $V_f = 2V_i$. Escojamos una trayectoria reversible entre los estados inicial y final, digamos una expansión isoterma de un gas ideal. Es un proceso muy diferente a la expansión libre, pero conecta los mismos estados de equilibrio. Así las cosas, podemos usar (48) para encontrar:

$$\Delta S = nR \ln(2) = k \ln(2^N) > 0, \quad (S_f > S_i) \quad (49)$$

Como no hay transferencia de energía al entorno, éste no experimenta cambio de entropía.

Podemos afirmar entonces que la Entropía es una medida del grado de irreversibilidad en un proceso.

XXIII. SEGUNDA LEY DE LA TERMODINÁMICA EN SU FORMULACIÓN MÁS GENERAL

En cualquier proceso termodinámico de un estado de equilibrio a otro, la Entropía del sistema sumada a la del entorno no cambia (para procesos reversibles) o aumenta (para procesos irreversibles).

Todos los procesos naturales son irreversibles. No se ha observado una violación a esta Ley, que es una generalización de los experimentos (así como la Ley cero y la primera Ley). Es posible que la Entropía en sistema disminuya, pero la entropía del entorno siempre aumentará en mayor proporción. Ningún proceso natural nunca mostrará una disminución de la Entropía del sistema + su entorno.

La segunda Ley de la Termodinámica establece que no podemos extraer energía interna y convertirla completamente en trabajo. En otras palabras, la conversión de energía interna completamente en trabajo disminuiría la entropía del Universo, lo cual no está permitido. Cuando se produce un proceso irreversible, parte de la energía (que era utilizable antes del proceso) se hace inutilizable.

En el caso de la expansión libre de un gas ideal, la anergia que se hace inutilizable para realizar trabajo es

$$NkT \ln(2).$$

Esto es justo el trabajo que se hubiera podido realizar si hubiéramos permitido que el gas se expandiera reversiblemente e isotérmicamente.

XXV. ENTROPÍA, FLECHA DEL TIEMPO, DESORDEN, PROBABILIDAD ...

Los sistemas evolucionan en el tiempo de tal forma que la entropía total (sistema+entorno) aumenta. Los sistemas evolucionan naturalmente en una “dirección” del tiempo.

El tiempo, como nosotros lo conocemos, es la dirección en que la Entropía global del sistema crece.

Hemos visto que toda variable macroscópica tiene asociada una microscópica. La cantidad microscópica asociada a la Entropía es la Probabilidad relativa de las diferentes formas de distribuirse las moléculas en el sistema. Ilustremos esto con la expansión libre de un gas. Consideremos el estado inicial y el estado final: i) Las moléculas ocupan la mitad del recipiente; es un estado poco probable; es poco probable que las moléculas se ordenen en este estado; f) Las moléculas ocupan todo el recipiente; es un estado altamente probable.

Las moléculas bajo expansión libre se mueven de un estado poco probable a un estado muy probable. Dadas todas las formas de distribuirse al azar las moléculas, un gran número de ellas se distribuyen en todo el recipiente, digamos que con cierta uniformidad y desordenadamente. Otro número muy bajo se distribuye sin uniformidad y con orden.

Consideremos cuatro moléculas idénticas y evaluemos el número de formas posibles en que ellas se pueden distribuir entre los dos compartimientos. EL número total de micro estados posibles es $16 = 2^4$. De estos 16 estados posibles tenemos dos posibilidades poco probables: que las 4 se encuentren en el compartimiento derecho o las 4 en el compartimiento izquierdo. En términos probabilísticos tenemos un $1/16$ de configuración de probabilidad encontrar cualquiera de estos dos estados. Ahora, hay 6 estados probables para que las moléculas se distribuyan de la forma más uniforme, esto es, dos moléculas en cada compartimiento. Por tanto, la configuración de probabilidad para encontrar cualquiera de estos micro estados es $3/8$. Cualquier otro estado es menos probable.

Si ahora consideramos diez moléculas, el número estados posibles ahora es $1024 = 2^{10}$. De estos estados, la probabilidad relativa de encontrar todas las moléculas del lado izquierdo o derecho es $1/1024$. Ahora la probabilidad relativa de encontrar 5 de un lado y 5 del otro es $252/1024$.

Si consideramos cien moléculas sigue habiendo un estado para que estén todas del lado izquierdo o derecho pero 10^{29} estados para la distribución más uniforme.

Entonces, en la expansión libre, donde ocurre un aumento de la entropía, se puede considerar microscópicamente como una transformación de un estado de muy baja probabilidad a otro estado altamente probable.

Si P es el número de formas diferentes en que se pueden distribuir las moléculas y que corresponde al mismo estado macroscópico, para un número N de moléculas, la probabilidad de encontrar una distribución uniforme (la mitad del lado derecho y la otra mitad del lado izquierdo, en nuestro ejemplo) es

$$P = \frac{N!}{(N/2)!(N/2)!} \quad (50)$$

Usando la aproximación de Stirling $\ln N! \approx N \ln N - N$, se obtiene

$$P = 2^N \quad (51)$$

Boltzman propuso en 1877 la siguiente relación entre Entropía y la multiplicidad de micro estados del sistema:

$$S = k \ln P. \quad (52)$$

En el estado inicial $S_i = 0$, y en el estado final $S_f = kN \ln 2$. Lo cual es consistente con el cálculo previo que hicimos de la variación de la Entropía para un gas ideal en expansión libre.

La relación entre entropía y multiplicidad de micro estados es mucho más general.

Se dice también que un aumento de la Entropía es una medida del aumento del desorden global, así que de algún modo la Entropía es una medida del desorden. El desorden está cuantitativamente relacionado con P . Los procesos naturales tienden a aumentar la entropía o desorden del Universo.

Alguien dijo que la termodinámica se puede resumir así: No podemos ganarle el partido a la Entropía (Primer principio); Tampoco podemos empatar (Segundo principio); Y tampoco podemos abandonar el partido (Tercer principio).

La energía no se crea ni se destruye; la entropía se crea pero no se destruye.

Referencias

1. D. Halliday, R. Resnick y K. Krane, Física, Volúmenes I y II, Cuarta Edición, John Wiley & Sons, Inc. (1992).
2. P. Tipler, Física, Volúmenes I y II, Tercera Edición, Reverté (1993).
3. R. P. Feynman, R. B. Leighton, y M. L. Sands, The Feynman lectures on physics, Addison-Wesley Pub. Co. (1963).