



TERMODINAMICA Y MECANICA ESTADISTICA

J. AGUILAR





**termodinámica
y mecánica
estadística**

OBRAS DEL MISMO AUTOR

PROBLEMAS DE TERMODINAMICA Y MECANICA ESTADISTICA

en colaboración con los PROFS. J. DE LA RUBIA y C. FERNANDEZ PINEDA

LA FISICA TIENE LA RESPUESTA

en colaboración con el PROF. F. SENENT

PROBLEMAS DE FISICA

en colaboración con el PROF. J. CASANOVA

TEORIA Y PRACTICA DEL MICROSCOPIO

josé aguiar peris

catedrático de termología de la facultad de ciencias físicas de madrid

**termodinámica
y mecánica
estadística**

cuarta edición

valencia, 1976

ES PROPIEDAD DEL AUTOR

EXCLUSIVA DE DISTRIBUCIÓN:

FUNDACION GARCIA MUÑOZ. - Sección SABER
PUBLICACIONES MEDICAS Y CIENTIFICAS

Lorca, 7 - Valencia (España)

I. S. B. N. 84-400-1866-5

Depósito Legal: V. 3.256.-1976

A mi esposa e hijos

PROLOGO

A LA CUARTA EDICION

Como ya decíamos en el prólogo a la primera edición, este texto intenta servir de introducción al estudio de la termodinámica y la mecánica estadística en forma que sea útil y adaptable a los estudios previos que han realizado los alumnos de las Facultades de Ciencias Físicas y Químicas, así como los alumnos de las Escuelas Técnicas de Ingenieros.

En la presente edición se han enmendado las erratas observadas en ediciones anteriores y se han introducido ligeras modificaciones. Queremos agradecer a todas las personas que nos ayudaron a la publicación de este texto. En primer lugar, a nuestros colaboradores más directos, Profs. De la Rubia, Fernández Pineda y Doria Rico, con quienes mantuvimos abundantes discusiones. Y con ellos, a nuestros alumnos de la Facultad de Ciencias Físicas de Madrid, pues el esfuerzo realizado cada día en los últimos años y su estímulo nos alentó a profundizar en el estudio de esta disciplina y a buscar los mejores cauces para su enseñanza. Por último, nuestro agradecimiento a la Tipografía Artística Puertes, S. L., por el esmero y cuidado que puso en la presentación de esta edición.

J. AGUILAR

1.1. Alcance de la termodinámica. — En sus principios, la termodinámica fue aquella rama de la física que estudiaba las relaciones existentes entre el calor y el trabajo mecánico, influyendo de un modo importante en el desarrollo de las máquinas térmicas y, como consecuencia, en la revolución industrial del siglo XIX. Actualmente los fines de la termodinámica (o *termodinámica*, como algunos autores sugieren) son más amplios y abarcan el estudio de todos aquellos fenómenos físicos en los que interviene el calor o la temperatura y, en general, todo tipo de transformaciones energéticas. Sus aplicaciones no quedan reducidas al campo de las máquinas o turbinas de vapor, sino que aparecen en todos los capítulos de la física. En acústica, electricidad, magnetismo, nucleónica, etc., se nos presentan a menudo fenómenos cuya explicación ha de buscarse en la termodinámica. Tales son, por ejemplo, la propagación del sonido en un gas por medio de compresiones y dilataciones adiabáticas, el efecto Joule originado al paso de la corriente eléctrica, los efectos Peltier y Thomson, los efectos caloríficos de ciertas transformaciones magnéticas, la absorción de la luz en una pantalla con producción de calor, las reacciones químicas y termoneucleares, etc.

La termodinámica es de gran interés al químico, ya que enseña a predecir si una reacción química tendrá o no lugar y en qué condiciones se verificará más favorablemente; estudia las condiciones de equilibrio de las diversas sustancias químicas o de diferentes estados químicos de una misma sustancia; las relaciones que existen entre el intercambio de calor y otras formas de la energía en una reacción química, etc. Estos procesos mentales ayudan a predecir (e incluso sustituir) el trabajo de laboratorio y permiten decir, como el «químico escéptico» de R. Boyle, que una razón para estar interesados en la termodinámica es la de nuestra propia pereza.

Sin embargo, la termodinámica clásica no introduce en sus razonamientos el espacio y el tiempo; trabaja en un clima de estados de reposo (equilibrio), en el cual no interviene el tiempo, y de uniformidad, en el cual no es importante el espacio. Por esta razón los ingenieros, que deben trabajar dentro de un marco de espacio y de tiempo, han sido forzados a idear diversas disciplinas auxiliares (tales como transmisión del calor, termodinámica de procesos irreversibles, etc.), con objeto de resolver problemas prácticos.

1.2. Principios y caracteres generales de la termodinámica.—La termodinámica es una disciplina que, como la mecánica clásica o el electromagnetismo, está basada en un número reducido de postulados básicos a partir de los cuales, por razonamientos lógicos, se deducen las leyes que gobiernan los fenómenos caloríficos, objeto principal de esta ciencia. Estos principios no pueden demostrarse por razonamientos matemáticos. Toda su validez descansa en la experiencia.

Durante el siglo pasado se establecieron dos importantes principios que fueron llamados *primero* y *segundo de la termodinámica*. Con el primero (Joule, 1843) se estableció la conexión entre el calor y el trabajo mecánico, dentro del enunciado general de la conservación de la energía. Mediante el segundo (Carnot, 1824) se establece la imposibilidad de convertir íntegramente el calor en trabajo en un proceso cíclico y monotermino. En 1906, Nernst estableció el llamado *tercer principio de la termodinámica*, según el cual el cero absoluto de temperatura es inaccesible.

Estas leyes pueden expresarse en forma matemática y a partir de ellas pueden deducirse muchas relaciones de gran interés práctico y teórico. Se ha llegado a afirmar que la termodinámica representa el *poder legislativo* en la física; ningún fenómeno físico puede ir en contra de las relaciones termodinámicas, a menos que se alteren los mismos fundamentos: *los tres principios*.

La termodinámica trata sólo de la macroestructura de la materia, no haciendo ninguna hipótesis sobre la constitución de ésta. La validez de sus ecuaciones no depende de la teoría atómica o molecular ni de la teoría cinética. Es una ciencia experimental, y los resultados obtenidos vienen representados por leyes empíricas que tienen la misma validez que los postulados a partir de los cuales fueron deducidas. De este modo la termodinámica obtiene muchas relaciones entre las propiedades observables de la materia, tales como diferencias entre calores específicos, entropías, calores de transformación, etc., pero no los valores absolutos de estas magnitudes. Cuando el razonamiento termodinámico se combina con la teoría cinético-molecular, es decir, se sienta la hipótesis de la estructura discreta de la materia, surge la *mecánica estadística* que permite dar una respuesta concreta a las abstracciones de la termodinámica, tales como la entropía y la energía.

1.3. Variables termodinámicas.—Reciben el nombre de variables o coordenadas termodinámicas aquellas magnitudes observables, tales como la presión, el volumen y la temperatura, que definen conjuntamente el estado de un sistema. Uno de los propósitos esenciales de la termodinámica es deducir las relaciones generales existentes entre estas coordenadas a la luz de los principios fundamentales.

Estas variables termodinámicas sólo tienen un significado «macroscópico» y, por tanto, carecen de sentido si se intentan aplicar a «sistemas» formados por un número reducido de moléculas. Sin embargo, con frecuencia se utilizan en forma diferencial. En estos casos, por ejemplo, dp no representa un cambio infinitesimal de la presión de un gas, sino un cambio muy pequeño frente al valor de p , pero suficientemente grande si se compara con las fluctuaciones que tienen lugar en el choque molecular

sobre las paredes del recinto. Igualmente *dv* representará siempre una variación de volumen, pequeña frente al propio volumen *v*, pero suficientemente grande para que contenga un número elevado de moléculas. Quizás debieran llamarse diferenciales «macroscópicas».

Existen en termodinámica otras magnitudes cuyo valor queda perfectamente determinado en cuanto se asignan valores particulares a las coordenadas termodinámicas: se denominan *funciones de estado*, y son ejemplos la entropía, energía interna, entalpía, etc.

1.4. Sistemas termodinámicos.—Entendemos por *sistema termodinámico*, objeto de nuestro estudio, a una entidad macroscópica con extensión en el espacio y en el tiempo, separada del medio exterior o alrededores por una superficie cerrada y cuyo estado puede describirse mediante las coordenadas termodinámicas. Esta superficie que separa el sistema del mundo exterior puede ser variable en forma y volumen, como ocurre en el caso de un fluido que se expande, e incluso puede ser imaginaria, como, por ejemplo, cuando se considera una masa de fluido que circula por un tubo sin límites.

Aunque puede ocurrir que exista un flujo de materia a través de la superficie de separación (*sistemas abiertos*) (*), en general trataremos con *sistemas cerrados* o *sistemas de masa constante*, en los cuales sólo son posibles transferencias de calor y trabajo. Los sistemas termodinámicos abarcan todos los campos de la física; podemos citar como ejemplos un gas encerrado en un émbolo, la mezcla frigorífica de un refrigerador, una pila eléctrica, un alambre tenso, un par termoeléctrico o el núcleo de un transformador.

A veces es conveniente dividir un sistema en *subsistemas* o *fases* separadas entre sí por discontinuidades físicas en su estructura (por ejemplo, una mezcla de agua y hielo). En un sistema de varias fases cada una de ellas constituye un sistema abierto, ya que la materia posee libertad de entrar o salir, aunque globalmente el sistema puede ser cerrado.

En tanto no se indique lo contrario nos referiremos siempre a *sistemas simples*, es decir, sistemas macroscópicamente homogéneos, isotrópicos, sin cargas y químicamente inertes, lo suficientemente grandes para que los efectos superficiales puedan ignorarse y sobre los cuales no actúan campos eléctricos, magnéticos o gravitatorios.

1.5. Equilibrio termodinámico.—Decimos que un sistema aislado se encuentra en *equilibrio termodinámico* cuando no tiende a experimentar ningún cambio espontáneo que modifique sus coordenadas termodinámicas. Esto implica tres condiciones simultáneas: *equilibrio térmico*, la temperatura es la misma en todas sus partes; *equilibrio mecánico*, la presión es la misma en todos sus puntos, y *equilibrio químico*, la composición no varía con el tiempo. Entre los parámetros termodinámicos del sistema existe una relación funcional que es su *ecuación de estado*.

Esta definición lleva consigo que el sistema sea *homogéneo*, con idéntico

(*) Los organismos vivos pueden considerarse como sistemas abiertos en tanto intercambian materia y energía con el medio en que se desarrollan.

ticas características en todas sus partes, como ocurre en un gas o una disolución diluida, pues si el sistema es *heterogéneo* (por ejemplo, un líquido en presencia de su vapor) diremos que se encuentra en equilibrio cuando las variables termodinámicas sean idénticas en cada una de las partes homogéneas de que conste (*fases*), aunque éstas sean distintas de una a otra; en el ejemplo citado el volumen específico del líquido será distinto al del vapor, y en cambio el sistema está en equilibrio.

El estado de equilibrio depende de la proximidad de otros sistemas y de la naturaleza de la superficie que les separa. Una lámina metálica que separe dos sistemas termodinámicos permite el flujo de calor y con el tiempo ambos sistemas alcanzarán un equilibrio térmico: se trata de una superficie *diatérmica*. En cambio, una superficie de separación constituida por una sustancia mala conductora permite establecer equilibrios independientes para cada sistema: decimos que la superficie es *adiabática*. A veces conviene utilizar *paredes semipermeables* que permiten el paso a su través de unas sustancias, pero no de otras. Así, el cuarzo incandescente es permeable al helio e impermeable para otros gases.

En la terminología termodinámica, cuando el equilibrio no varía con el tiempo que dura la experiencia, se denomina *estacionario*. Esta condición se refiere al estado macroscópico. La actividad molecular continúa como anteriormente, pero es de tal naturaleza que no varían las propiedades locales a gran escala.

En su origen, la termodinámica estudiaba sólo relaciones entre los parámetros que describen sistemas en *equilibrio*. Más recientemente se han hecho intentos afortunados de aplicar métodos termodinámicos a los parámetros de sistemas no *equilibrados*. Por ello se ha sugerido que lo que originalmente se llamaba termodinámica debería denominarse *termostática* y reservar el término anterior para los sistemas fuera del equilibrio. No obstante, en este texto mantendremos el término *termodinámica* con su significado original y la fenomenología de los procesos no equilibrados será estudiada con el nombre de *termodinámica de los procesos irreversibles* (cap. 30).

1.6. Transformaciones termodinámicas.—Un sistema termodinámico se transforma o experimenta una evolución cuando pasa de un estado de equilibrio inicial *A*, caracterizado por unos valores determinados de las variables termodinámicas, a otro estado de equilibrio final, *B*, caracterizado por otros valores distintos. De acuerdo con el tipo de transformación estos procesos pueden ser *isotermos* (a temperatura constante), *isobaros* (a presión constante), *isosteros* (a volumen constante), *adiabáticos* (a calor constante), etc.

Una transformación se llama *elemental* o *infinitesimal* cuando las variables que intervienen experimentan variaciones muy pequeñas frente al valor de la variable; en el límite estas variaciones serían infinitesimales.

Se dice que un sistema evoluciona según un ciclo cuando a lo largo de una transformación el estado inicial del sistema coincide con el final. Gráficamente, en un sistema apropiado de coordenadas, vendrá representado por una línea cerrada.

Si el sistema no intercambia calor con el exterior diremos que está

térmicamente aislado, y si no puede intercambiar trabajo, el sistema está *mecánicamente aislado*. Un sistema (como el Universo, considerado globalmente) que no intercambia calor ni trabajo con el mundo exterior está *termodinámicamente aislado*.

En termodinámica es muy importante distinguir entre las magnitudes que caracterizan un estado y las que caracterizan una transformación. Por ejemplo, la *temperatura* y el *volumen* definen un estado, y las variaciones de temperatura y de volumen durante una evolución dependen sólo de los estados final e inicial. En cambio, el *calor* y el *trabajo* son magnitudes que caracterizan la transformación y dependen, por tanto, de la forma en que ésta se realizó.

1.7. Procesos reversibles e irreversibles.—Los estados inicial y final de una evolución termodinámica son estados de equilibrio, lo cual, según hemos dicho antes, significa que las variables termodinámicas observables permanecen invariables. No existen diferencias de presión o de temperatura entre las distintas partes del sistema ni tampoco entre éste y el medio exterior que le rodea. Si las condiciones externas varían, el sistema evoluciona y los estados intermedios pueden ser o no de equilibrio. En el primer caso, la transformación es *reversible*, y en el segundo, *irreversible*.

Los procesos reversibles no ocurren en la naturaleza, pues precisamente para que la evolución se verifique es necesaria la existencia de una diferencia finita de las variables termodinámicas (presión o temperatura) entre las distintas partes de un sistema o entre éste y el mundo exterior. Por ejemplo, si tenemos un gas encerrado en un émbolo a una presión P y exteriormente se aplica una presión p , indudablemente, si $p > P$, el gas se comprimirá hasta que la presión interior iguale a la exterior: el proceso será irreversible. Para imaginar el proceso reversible volvamos de nuevo al estado inicial y supongamos que ambas presiones son iguales, $P = p$; existe equilibrio y no se verifica ningún proceso. Si ahora aumentamos infinitamente poco la presión exterior, se produce una compresión del gas en el émbolo y en primera aproximación podemos suponer que el equilibrio subsiste. Disminuyendo en la misma proporción infinitesimal la presión aplicada, el gas se dilata. Este proceso «cuasi estático» puede ir progresando en una dirección u otra mediante una sucesión de cambios infinitesimales hasta alcanzar las mismas condiciones finales que tienen lugar en un proceso espontáneo o irreversible.

Como segundo ejemplo consideremos el calentamiento de un vaso de agua de 0° a 50° C. Si el calentamiento se realiza mediante una llama de gas el proceso es irreversible porque la temperatura de la llama es muy superior a la del cuerpo. De forma exactamente reversible el proceso es irrealizable; ahora bien, se puede realizar de forma prácticamente reversible disponiendo de un termostato muy bien regulado en el que se pueda ir aumentando gradualmente la temperatura. Se introduce el agua dentro del termostato a cero grados y entonces poco a poco se va incrementando la temperatura del aparato de forma que constantemente sea un infinitésimo superior a la temperatura del agua, operando así hasta alcanzar los 50° C. El agua se halla prácticamente en estado de equilibrio con el termostato y el proceso es por definición reversible.

El concepto de proceso reversible es uno de los más fructíferos dentro del campo de la termodinámica y se utiliza constantemente para deducir las leyes universales que gobiernan los procesos termodinámicos y que cumplen más o menos aproximadamente todos los fenómenos reales. Representa en la termodinámica un papel análogo al que juegan el punto material, el sólido rígido, los líquidos perfectos, el péndulo matemático las lentes delgadas o el cuerpo negro dentro de los distintos capítulos de la física.

Todo proceso reversible tiene las siguientes características: 1.º, basta modificar infinitamente poco las condiciones del sistema para que la evolución cambie de sentido; 2.º, es infinitamente lento; 3.º, el rendimiento de la transformación es superior a cualquier otro que se verificase por vía irreversible; 4.º, es irrealizable.

Estas cuatro condiciones pueden verse intuitivamente en el siguiente ejemplo, que puede considerarse como reversible: Un carro cargado de arena y tirado por un caballo sube una cuesta en tales condiciones que el animal no soporta un grano de arena más. Evidentemente, el proceso varía de sentido por cambios infinitesimales, es infinitamente lento, de rendimiento máximo y totalmente ideal.

Debe tenerse cuidado en no confundir la irreversibilidad de un proceso con la imposibilidad de que el sistema vuelva al estado original. En teoría siempre es posible que el sistema recupere sus condiciones iniciales, pero ya veremos que al hacerlo así, si el proceso es termodinámicamente irreversible, el mundo exterior experimenta cambios permanentes (sec. 10.8).

Un ejemplo de proceso irreversible es el flujo de un líquido a través de un tubo capilar. Normalmente, a causa de la viscosidad del fluido, para que se produzca el flujo es necesario un gradiente finito de presión. Un cambio infinitesimal de presión no cambiará la dirección del flujo y, por tanto, el flujo no es un proceso reversible. Ya veremos (cap. 13) como el helio líquido, a muy bajas temperaturas, posee una viscosidad nula, y, por tanto, un gradiente de presión infinitamente pequeño produciría el flujo de este líquido superfluido por un capilar; una variación infinitesimal en el gradiente daría lugar a la inversión del flujo, y su comportamiento sería el de un proceso «cuasi estático».

En general, todos los procesos que tienen efectos disipativos, como las corrientes fluidas con pérdidas por rozamiento y la propagación del calor por convección en donde se presentan turbulencias, no pueden ser reversibles. Otros ejemplos de procesos irreversibles son la compresión rápida de un gas por desplazamiento brusco de un pistón, la mezcla de agua fría y caliente, la deformación inelástica de un alambre, la histéresis magnética de un anillo de hierro, el flujo de una corriente eléctrica a través de una resistencia, la disolución de una sal en agua, las reacciones químicas espontáneas, etc.

1.8. Fluidos.—El término fluido se aplicará a aquellas sustancias cuya forma o configuración puede alterarse continuamente por la acción de una fuerza infinitesimal. Los gases y los líquidos no viscosos, así como las mezclas de estas fases, pueden clasificarse como *fluidos*; una dispersión de un sólido en un líquido o gas puede considerarse como un fluido si la dis-

persión es suficientemente completa, pues entonces el sistema heterogéneo perderá casi todas las propiedades asociadas normalmente al estado sólido.

El estado de equilibrio de un fluido homogéneo viene caracterizado por los parámetros termodinámicos presión, volumen, temperatura, campo magnético, densidad, viscosidad, etc., pero la experiencia demuestra que en las condiciones ordinarias dos de estas variables bastan para definir el estado del cuerpo y las restantes pueden deducirse de estas dos independientes. Generalmente se toman dos de las tres variables: presión, volumen y temperatura. Entre ellas existe una relación que es su ecuación característica o de estado: $f(p, V, T) = 0$.

Es costumbre representar el estado de un sistema por un punto en el espacio tridimensional p - V - T . La ecuación de estado define una superficie en este espacio, como indica la figura 1.1. Todo punto de la superficie representa un estado de equilibrio. Para simplificar las representaciones geométricas se acude a representaciones planas a partir de las intersecciones de la superficie de estado por planos paralelos a las caras del triedro.

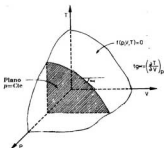


Fig. 1.1.—Representación geométrica de la ecuación de estado en un diagrama p - V - T .

1.9. Criterio de signos.—En toda nuestra exposición seguiremos el siguiente criterio en lo que se refiere a los intercambios de calor y trabajo:

El sistema realiza un trabajo (por ejemplo, el gas encerrado en un émbolo se dilata): $W > 0$.

El sistema recibe trabajo (el gas se comprime por acción de la presión exterior): $W < 0$.

El sistema absorbe calor (por ejemplo, reacción endotérmica): $Q > 0$.

El sistema desprende calor (reacción exotérmica): $Q < 0$.

En la figura 1.2 viene representado esquemáticamente el criterio de signos establecidos. Esta notación, en lo que al calor se refiere, es contraria a la utilizada por los químicos, en donde el calor desprendido en una reacción exotérmica se considera

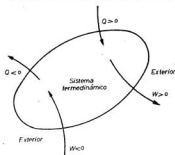


Fig. 1.2.—Criterio de signos en los intercambios de calor y trabajo.

positivo, pero es la única compatible con el signo atribuido al trabajo, de acuerdo con el primer principio de la termodinámica. Se denomina criterio «egoísta» porque considera positivo el trabajo cuando el sistema nos lo ofrece y negativo cuando nos cuesta, y es actualmente el más aceptado por los físicos.

EJERCICIOS

1. Aplíquese el criterio de signos al calor y al trabajo en los procesos que se indican a continuación: 1) Un yunque se calienta por los golpes de un martillo. 2) En una bomba calorimétrica de paredes metálicas rígidas se produce la combustión exotérmica de una sustancia orgánica. 3) Un gas se comprime dentro de un recipiente de paredes adiabáticas. 4) Se da cuerda a un reloj.
2. Cítese algunos fenómenos que sean prácticamente reversibles y otros totalmente irreversibles.
3. ¿En qué condiciones serían reversibles las siguientes transformaciones?: 1) Disolución de una sal. 2) Expansión de un gas. 3) Evaporación de un líquido.
4. Indíquese si los sistemas siguientes son abiertos, cerrados o aislados: 1) Gas que se expande en un émbolo. 2) Caldera de una máquina térmica. 3) Máquina térmica completa. 4) Cohete. 5) Vaso termo lleno de agua caliente. 6) Galaxia celeste.
5. ¿Son homogéneos o heterogéneos los siguientes sistemas?: 1) Una mezcla de agua y vapor. 2) El aire atmosférico. 3) Una disolución saturada de cloruro sódico en agua.
6. ¿Son estacionarios o no los siguientes procesos?: 1) Precipitación de una sal en el seno de un disolvente. 2) Flujo de calor a través de una barra en cuyos extremos se establece una diferencia de temperatura constante. 3) Ser vivo en periodo de crecimiento. 4) Hombre en la edad madura.
7. Cítese algún ejemplo de máquina que pueda considerarse como un sistema abierto o cerrado, según se considere alguna de sus partes o en su totalidad.

2.1. Principio cero de la termodinámica. — Los conceptos expuestos en el capítulo anterior nos permiten definir lo que viene llamándose *principio cero* de la termodinámica para indicar que debe tenerse en cuenta antes de enunciar los denominados *primero* y *segundo principios*. Dice así:

a) Dos sistemas aislados, *A* y *B*, puestos en contacto prolongado, alcanzan el equilibrio térmico.

b) Si *A* y *B* separadamente están en equilibrio térmico con *C*, están también en equilibrio térmico entre sí:

$$\begin{array}{l} A - C \\ B - C \end{array} \} A - B$$

Todos los sistemas en equilibrio térmico con un sistema de referencia tienen en común una misma propiedad: su *temperatura*. La validez de ésta ley experimental se acepta cada vez que con un termómetro de cualquier tipo medimos la temperatura de un cuerpo. Dos lecturas iguales de la escala termométrica utilizada en cuerpos distintos indican que ambos están a igual temperatura, ya que en cada caso se alcanzó el equilibrio térmico con el tercer sistema, que en este caso era el termómetro.

Hay que tener en cuenta que puede existir equilibrio térmico (igual temperatura) junto a otra inestabilidad, por ejemplo, una reacción química. Así, una pieza de acero puede estar en equilibrio térmico con sus alrededores y al mismo tiempo experimentar un proceso de oxidación (reacción química).

2.2. Concepto de temperatura. — La sensación fisiológica de calor y frío es el origen del concepto primario de temperatura. Podemos apreciar variaciones de temperatura de acuerdo con las variaciones de intensidad de estas sensaciones, pero el sentido del tacto carece de la sensibilidad y alcance necesarios para dar una forma cuantitativa a esta magnitud. Además, los efectos producidos por la conductividad de los cuerpos dan lugar a confusión en la apreciación de temperaturas al tacto. Así, por ejemplo, debido a la mejor conductividad de los metales, una pieza de hierro o aluminio parece más fría que un trozo de madera situado en el mismo recinto y, por tanto, a igual temperatura.

El verdadero concepto de la temperatura se alcanza con la teoría molecular, según la cual esta magnitud mide la energía cinética media de las moléculas de una sustancia o mediante la mecánica estadística que la define como la sensibilidad de la energía a los cambios de entropía a volumen constante. No obstante, el principio cero de la termodinámica permite definir de un modo operacional (*) la temperatura de un sistema sin hacer hipótesis sobre la estructura de la materia.

En efecto, consideremos un sistema 1 (fig. 2.1) caracterizado por la presión p_1 y el volumen V_1 en equilibrio térmico con un sistema 2 en el estado p_2, V_2 . Experimentalmente podemos encontrar una serie de valo-

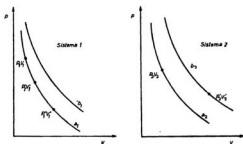


Fig. 2.1.—Isotermas correspondientes

res $p'_1, V'_1, p''_1, V''_1, \dots$ del sistema 1 que se encuentran en equilibrio térmico con el estado original del sistema 2. Para fijar las ideas podemos suponer que el sistema 1 es el gas contenido en un cilindro cuya presión y volumen pueden variarse y el sistema 2 un termómetro ordinario de gases. Según la ley cero de la termodinámica los estados $p_1, V_1, p'_1, V'_1, p''_1, V''_1, \dots$ están en equilibrio térmico entre sí y el lugar geométrico de todos ellos constituye una *isoterma* a_1 del sistema 1.

Del mismo modo podríamos definir cualquier otra isoterma, b_1 del sistema 1 en equilibrio térmico con otro estado p'_2, V'_2 del sistema 2; y viceversa, podríamos establecer las isotermas a_2, b_2 del sistema 2 en equilibrio térmico con estados determinados del sistema 1. Según el principio cero, todos los estados que corresponden a la isoterma a_1 están en equilibrio térmico con los de la isoterma a_2 y se denominan *isotermas correspondientes*. Ambas tienen de común una propiedad que asegura el equilibrio térmico entre ellas. Esta propiedad que caracteriza el estado de un sistema se denomina *temperatura* y es la que condiciona si un sistema se encuentra o no en equilibrio térmico con otros sistemas.

(*) En física se denomina *definición operacional* de una magnitud aquella que proporciona una clara indicación de las operaciones que se requieren para su determinación en el laboratorio.

2.3. Escalas termométricas.—Las variaciones de temperatura de un cuerpo van casi siempre acompañadas de una variación de las magnitudes observables o macroscópicas que caracterizan el estado de dicho cuerpo. Así ocurre, por ejemplo, con la longitud de una columna líquida o de un alambre, la resistencia eléctrica de un metal, la fuerza electromotriz de un par termoeléctrico, la presión (o el volumen) de un gas a volumen (o presión) constante, el poder emisor de un filamento incandescente, el índice de refracción de una sustancia, etc.

El establecimiento de una escala de temperaturas consiste en la adopción de uno de los fenómenos termométricos citados y una serie de reglas según las cuales se pueda asignar un número distinto a cada una de las isothermas correspondientes definidas en la sección 2.1. Así, por ejemplo, si en el diagrama p - V de un gas perfecto (fig. 2.2) elegimos una línea isoterma $V = V_0$, que corta a las isothermas en puntos de presión p_1, p_2, p_3 , la temperatura T_1, T_2, T_3 , asociada a cada isoterma será una función de la presión en el punto de intersección. La forma de la función $T = f(p)$ determina la escala termométrica.

El fenómetro termométrico elegido debe reunir las siguientes condiciones: 1.°, debe existir una relación biunívoca entre el valor de la magnitud medida y el valor numérico de la temperatura asignado y esta relación debe ser siempre la misma, cualesquiera que sean las condiciones en que se realice la medida; 2.°, a pequeñas variaciones de temperatura deben corresponder variaciones apreciables del fenómeno observado; 3.°, distintos termómetros que utilicen el mismo fenómeno termométrico deben indicar idénticas temperaturas; 4.°, los intervalos de temperatura apreciados deben ser suficientemente grandes; 5.°, el termómetro debe tomar rápidamente la temperatura que se desea medir.

Veamos cómo se define una *escala termométrica*. Para ello llamemos x a una magnitud que varía linealmente con la temperatura, t , es decir:

$$t = ax + b \quad [2.1]$$

siendo a y b dos constantes arbitrarias. Se elige una relación lineal para mayor simplicidad, pero igualmente podrían establecerse relaciones del tipo $t = ax^2 + bx + c$ o más complejas.

Elijamos arbitrariamente como *puntos fijos* dos números atribuidos a temperaturas que la experiencia ha revelado como constantes. Si la escala no es lineal habrá que elegir tantos puntos fijos como constantes aparezcan en la ecuación correspondiente. Estos puntos en la *escala centígrada* o *Celsius* son 0° para el punto de fusión del hielo puro y 100° para el punto

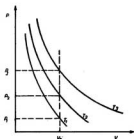


Fig. 2.2.—Al establecer una escala termométrica $T = f(p)$ se asignan valores numéricos T_1, T_2, T_3 a las isothermas de un sistema, para cada valor de la presión p_1, p_2, p_3 .

TEMPERATURA

de ebullición del agua a la presión atmosférica normal (760 mm. de mercurio a nivel del mar y latitud 45°).

Llamando x_0 y x_{100} a los valores que toma la magnitud x en los puntos fijos 0° y 100° resulta, según [2.1]:

$$0 = a x_0 + b \quad [2.2]$$

$$100 = a x_{100} + b \quad [2.3]$$

ecuaciones que permiten determinar a y b :

$$a = 100/(x_{100} - x_0) \quad [2.4]$$

$$b = -100 x_0/(x_{100} - x_0) \quad [2.5]$$

Estos valores sustituidos en [2.1] dan para t el valor:

$$t = 100 \frac{x - x_0}{x_{100} - x_0} \quad [2.6]$$

ecuación que define una escala termométrica centígrada basada en la propiedad x . Si se utiliza otro termómetro basado en una propiedad distinta y , la temperatura vendría definida por:

$$t' = 100 \frac{y - y_0}{y_{100} - y_0} \quad [2.7]$$

y las escalas t y t' coincidirán en los puntos fundamentales 0 y 100, pero no necesariamente en los puntos intermedios, ya que ello exigiría que x e y fueran magnitudes proporcionales. Incluso una misma magnitud x en distintos cuerpos termométricos es causa de diferentes escalas. Así, un termómetro de mercurio y otro de alcohol pueden coincidir en los puntos 0 y 100 y, en cambio, dar resultados distintos para temperaturas intermedias. La razón es que la dilatación del mercurio no es proporcional a la del alcohol.

2.4. Termómetros de gases a volumen constante: temperatura absoluta. Sin embargo, las discrepancias son menores en el caso de los *termómetros de gases a volumen constante*, en los que se toma como fenómeno termométrico la presión de una masa fija de gas que se mantiene a volumen constante.

En este tipo de termómetros el volumen del gas se mantiene constante ajustando el mercurio (fig. 2.3), de modo que la parte superior de la columna b esté siempre en un mismo punto del capilar. La presión se mide observando la diferencia de altura h entre las dos columnas termométricas a y b y sumando la presión atmosférica p_{at} , o sea $p = p_{at} \pm h$ (el signo menos se utilizará si la columna en a es inferior a la columna en b).

Si llamamos p_0 a la presión del recinto que contiene el gas cuando éste

se encuentra a la temperatura del hielo fundente y p_{ice} cuando se encuentra en equilibrio térmico con vapor de agua, la temperatura t correspondiente a una presión p vendrá dada por una expresión análoga a la [2.5], o sea:

$$t = 100 \frac{p - p_0}{p_{ice} - p_0} \quad [2.8]$$

El termómetro de gases a volumen constante nos permite definir una escala absoluta de temperaturas que, como veremos posteriormente (sección 9.5), coincide con la escala Kelvin o termodinámica que se deduce del segundo principio.

Para ello supongamos que una determinada cantidad de aire se introduce en el bulbo del termómetro (fig. 2.3), y llamemos p_v a la presión indicada por el manómetro cuando el gas se mantiene rodeado de vapor y p_h a la presión correspondiente al bulbo rodeado de hielo fundente. A continuación repetimos la experiencia utilizando cada vez una cantidad distinta de gas, y sean (p'_v, p'_h) , (p''_v, p''_h) , etc., los nuevos valores de la presión en cada caso. Ordenemos los datos obtenidos y representemos el cociente (p_v/p_h) en función de la presión p_h . El resultado es una línea continua prácticamente lineal que, extrapolada para presiones nulas, corta al eje vertical en el punto $(p_v/p_h) = 1.36609$ (fig. 2.4).

Repetiendo ahora las medidas en iguales circunstancias y utilizando oxígeno o nitrógeno puro se obtienen curvas diferentes, pero extrapolando los resultados todas cortan al eje en el mismo punto.

Si el gas utilizado se aproximara en su comportamiento al de un gas ideal (véase cap. 6), hubiéramos obtenido una recta horizontal que pasaría por el mismo punto. Por tanto, llamando T_v a la temperatura absoluta del vapor de agua y T_h a la temperatura absoluta del hielo fundente, podemos definir una *escala ideal* de temperaturas T mediante la ecuación

$$\frac{T_v}{T_h} = \lim_{p_h \rightarrow 0} \left(\frac{p_v}{p_h} \right)_V = 1.36609 \quad [2.9]$$

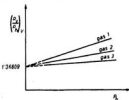


Fig. 2.4.—Lecturas de un termómetro de gases a volumen constante para distintos gases. El valor extrapolado 1.36609 es el mismo para todos ellos.

Si entre T_v y T_h establecemos la condición $T_v - T_h = 100^\circ \text{C}$, teniendo en cuenta [2.9], resulta:

$$\left. \begin{aligned} T_v &= 373.15^\circ \text{C abs.} \\ T_h &= 273.15^\circ \text{C abs.} \end{aligned} \right\} \quad [2.10]$$



Fig. 2.3.—Termómetro de gas a volumen constante.

TEMPERATURA

Para cualquier otra temperatura T y presión p sería:

$$T = 273.15 \lim_{p_h \rightarrow 0} \left(\frac{p}{p_h} \right)_V \quad [2.11]$$

Por consiguiente, entre la escala absoluta de temperaturas y la escala Celsius con el punto del hielo como punto fijo inferior, existe la relación:

$$T \text{ (}^\circ\text{C abs.)} = t + 273.15 \quad [2.12]$$

Hay que hacer notar que si pudiéramos disponer de un gas verdaderamente ideal sería innecesaria la extrapolación, y las medidas de temperatura podrían realizarse a cualquier presión p_h , ya que en todo momento se cumple la relación de Gay-Lussac:

$$T/T_0 = p/p_0 \quad [2.13]$$

De aquí el nombre de *temperaturas del gas ideal*, aunque, como hemos visto, se determinan con gases reales y extrapolando los resultados.

El gas más útil para este tipo de termómetros es el helio, que permanece gaseoso a las más bajas temperaturas y exige menos correcciones que cualquier otro.

2.5. Punto fijo standard.—La Unión Internacional de Física Pura y Aplicada decidió en 1954 especificar como único punto fijo para referir las medidas termométricas el *punto triple del agua*, es decir, la temperatura a la cual el hielo, el agua líquida y el vapor de agua coexisten en equilibrio térmico. A este punto se le dio el valor 273.16 grados kelvin ($^\circ\text{K}$) con el fin de que los grados kelvin y celsius coincidieran dentro de la exactitud de las medidas experimentales y la escala se denomina *termodinámica absoluta*. La adaptación de este punto fijo como básico se debe a que, según se ha comprobado, el punto triple es más fácil de reproducir con toda exactitud que el punto de fusión del hielo puro en presencia del aire y a la presión de una atmósfera.

Evidentemente, la ecuación [2.12] en esta escala, tomando como punto fijo inferior el punto triple del agua, se convierte en:

$$T \text{ (}^\circ\text{K)} = t_{tr} + 273.16 \quad [2.14]$$

Ambas coinciden, ya que las temperaturas centígradas con origen en el hielo fundente, t_h , son superiores en 0.01° a las temperaturas t_{tr} con origen en el punto triple. En adelante no las distinguiremos y vendrán expresadas indistintamente en $^\circ\text{C}$ absolutos o grados kelvin.

En estas condiciones, si tomamos la relación lineal $T = ax$ y llamamos x_{tr} al valor de x en el punto triple, será $273.16 = ax_{tr}$, o sea:

$$T = 273.16 x/x_{tr} \quad [2.15]$$

que nos da en grados kelvin la temperatura que corresponde a un valor determinado de x . El «kelvin» es, por tanto, la fracción $1/273.16$ de la temperatura termodinámica del punto triple del agua.

Si la magnitud termodinámica es la presión de un gas ideal medida en el termómetro de gas a volumen constante,

$$T = 273.16 p/p_v \quad [2.16]$$

en donde p_v es la presión del gas rodeado por agua en su punto triple. Evidentemente, cuando $p = 0$, $T = 0$, segundo punto fijo que exige la determinación de una escala lineal.

En la figura 2.5 se muestra un diagrama esquemático de una célula destinada a la obtención del punto triple. En su interior hay agua muy pura y el recinto se cierra después de eliminado todo el aire. En la cavidad interior se coloca una mezcla frigorífica y una vez congelada una porción de agua se sustituye la mezcla por el depósito de un termómetro. En tanto subsisten las tres fases, sólido, líquido y vapor en equilibrio, el sistema está en el punto triple.

2.6. Escala internacional práctica de temperaturas.

Los termómetros de gases son de difícil manejo, especialmente cuando se desea mucha exactitud. Para calibrar y corregir otros tipos de termómetros se utilizan diversas temperaturas de referencia que se han medido en grados celsius muy exactamente. En la tabla 2.1 se recogen algunos puntos fijos, asignados a temperaturas de estados de equilibrio entre fases distintas de sustancias puras, aceptados por el Comité Internacional de Pesas y Medidas en 1968. El instrumento *standard* utilizado de 13.81°K a 630.74°C es el termómetro de resistencia de platino. Para temperaturas superiores hasta $1.064.43^\circ\text{C}$ se utiliza el par de platino (90%) rodio/platino.

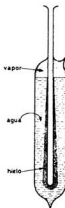


Fig. 2.5. — Célula del punto triple. (Modelo utilizado en el Laboratorio de Termología de la Facultad de Ciencias, Madrid.)

TABLA 2.1

Puntos fijos de la escala internacional práctica de temperaturas (1968)

Puntos fijos	Valor asignado	
Punto triple del hidrógeno	13.81°K	-259.34°C
Punto triple del oxígeno	54.36°K	-218.78°C
Punto triple del agua	273.16°K	0.01°C
Punto de ebullición del agua	373.15°K	100.00°C
Punto de fusión del zinc	692.73°K	419.58°C
Punto de fusión de la plata	$1.235.08^\circ\text{K}$	961.93°C
Punto de fusión del oro	$1.337.58^\circ\text{K}$	$1.064.43^\circ\text{C}$

2.7. Termómetro de resistencia.—Los termómetros de resistencia utilizan como propiedad termométrica la resistencia eléctrica de un hilo metálico, la cual crece con la temperatura según una ley del tipo:

$$R = R_0 (1 + at + bt^2) \quad [2.17]$$

en donde R_0 (resistencia del metal para $t = 0^\circ \text{C}$), a y b son constantes que se determinan midiendo las resistencias a 0°C , 100°C y 444.7°C (puntos del hielo, vapor de agua y azufre, respectivamente).

Para las medidas industriales se utiliza el platino y el níquel. La resistencia, generalmente arrollada sobre un soporte de mica, se intercala en uno de los brazos de un puente de Wheatstone. La corriente que pasa por el galvanómetro es función de la resistencia, y por tanto, de la temperatura a medir.

No obstante, para evitar las correcciones que supone la resistencia propia de los conductores que ponen en comunicación el termómetro de resistencia con el resto del circuito (método de los cables compensadores) es preferible medir la resistencia manteniendo una corriente de intensidad constante en el termómetro y midiendo la diferencia de potencial ΔV que existe entre sus extremos por medio de un potenciómetro (fig. 2.6). Para mantener la corriente constante basta utilizar un circuito con una batería y un reostato variable, de tal modo que

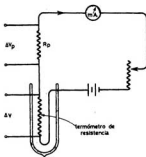


Fig. 2.6.—Circuito de utilización de un termómetro de resistencia.

la diferencia de potencial ΔV , en los extremos de una resistencia patrón R_p , permanezca invariable.

Otro tipo de termómetros de resistencia son los *termistores*, formados por sustancias semiconductoras cuya conductividad eléctrica varía con la temperatura según la función $\exp(-\epsilon/kT)$, siendo ϵ una constante. Para que en un semiconductor tenga lugar la conducción eléctrica, los portadores de corriente (electrones o agujeros) deben poseer un estado de excitación tal que les permita su desplazamiento en el cristal.

2.8. Pares termoeléctricos.—Un par termoeléctrico es un circuito constituido por *dos conductores metálicos distintos* unidos por sus extremos, cuyas soldaduras se mantienen a temperaturas diferentes.

En estas condiciones existe entre sus extremos una diferencia de potencial llamada *fuerza electromotriz termoeléctrica (efecto Seebeck)* que puede medirse cortando uno de los alambres y uniendo sus extremos a un potenciómetro. La f. e. m. depende exclusivamente de la naturaleza de los metales utilizados y de la diferencia de temperaturas de las dos soldaduras. En la práctica una de éstas se mantiene a la temperatura del

hielo fundente (*soldadura fría*) y la otra (*soldadura caliente*) se encuentra a la temperatura que se desea medir.

La f. e. m. de un par puede representarse por una relación de la forma

$$E = a + bt + ct^2 + dt^3 + \dots \quad [2.20]$$

en donde t es la temperatura de la soldadura caliente. Normalmente la forma cuadrática es suficiente dentro de un amplio intervalo de temperaturas. Las constantes a, b, c, \dots son distintas para cada par, pero como el comportamiento de éstos depende de su composición exacta y de su «historia», los valores correspondientes no deben tomarse de tablas *standard*, sino

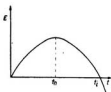


Fig. 2.7.—Variación de la f. e. m. de un par con la temperatura.

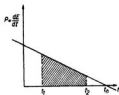


Fig. 2.8.—Potencia termoeléctrica de un par.

determinarse en cada caso (*calibrado del par*) a partir de un suficiente número de puntos fijos. Así, el par *platino-platino rodio* se calibra mediante los puntos de solidificación del antimonio, de la plata y del oro.

En la figura 2.7 viene representada gráficamente la variación de E con t , para el caso en que $a = 0, b > 0$ y $c < 0$. La temperatura a la cual la f. e. m. es máxima se denomina *temperatura neutra*, t_n , y la temperatura t_i , a la cual la f. e. m. cambia de signo, se denomina *temperatura de inversión*. A veces resulta útil representar la conducta termoeléctrica de dos metales mediante el *coeficiente Seebeck* o *potencia termoeléctrica*, $P = dE/dt$, que representa la variación de la f. e. m. por grado de diferencia de temperatura entre las dos soldaduras. Si la soldadura fría está a la temperatura del hielo fundente, la constante a es cero en la ecuación [2.20], la cual se convierte en:

$$E = bt + ct^2 \quad [2.21]$$

y por tanto:

$$P = dE/dt = b + 2ct \quad [2.22]$$

cuya representación gráfica será una línea recta (fig. 2.8) que cortará al eje de abscisas a la temperatura neutra $t_n = -b/2c$ (en ese punto $dE/dt = 0$). Puede verse cómo la f. e. m. que se establece cuando las soldaduras están a las temperaturas t_1 y t_2 es $E = \int P dt$, integral cuyo valor viene dado por el área rayada de la figura.

TEMPERATURA

Para el par cobre-hierro, $t_2 = 275^\circ\text{C}$ y $t_1 = 550^\circ\text{C}$. El par alumel-constantan tiene un punto neutro superior a la temperatura de fusión de estos metales. Por regla general, la fórmula [2.21] deja de ser válida antes de alcanzar el punto de inversión.

La potencia termoeléctrica suele expresarse en $\mu\text{ volt}/^\circ\text{C}$. Conocido su valor medio entre dos puntos de calibrado se pueden determinar temperaturas con exactitud suficiente

para muchos propósitos, suponiendo una relación lineal entre la diferencia de temperatura y la f. e. m.

La figura 2.9 representa una vista de conjunto del uso correcto de un par termoeléctrico. La soldadura caliente se encuentra en el recinto a t grados. En la otra soldadura, mantenida a temperatura del hielo fundente en un vaso Dewar, se intercala un conductor de cobre conectado a un milivoltímetro o a un potenciómetro. La introducción del aparato de medida y de los conductores de cobre

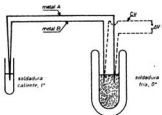


Fig. 2.9.—Montaje correcto de un par termoeléctrico.

no originan fuerzas electromotrices parásitas en tanto estén a la misma temperatura. Por la misma razón, tampoco tiene ninguna influencia el que las soldaduras del par se realicen con ayuda de un metal extraño.

Para que un par sea útil en medidas industriales debe originar una f. e. m. elevada (del orden de $50 \mu\text{ volt}$ por grado) y creciente con la temperatura de modo regular. Además del par citado Pt-PtRh (90% Pt, 10% Rh) se utilizan también los pares de Fe-constantan (hasta 700°C), cromel-alumel (hasta 1.000°C), etc.

Una de las principales ventajas de los termopares es su rápida respuesta a las fluctuaciones de temperatura, debido a la pequeña capacidad calorífica de la soldadura en contraste con otros elementos termométricos masivos. Otra ventaja de los pares es que no exige fuente alguna de energía, ya que el elemento se engendra su propia señal, en contraste con otros tipos de termómetros.

La señal de salida de un par puede incrementarse utilizando un amplificador de corriente continua de alta impedancia; o bien utilizando varios termopares conectados en serie y localizados alternativamente entre la temperatura de referencia y la temperatura a medir (fig. 2.10).

En este circuito en serie los voltajes de los pares elementales que le constituyen se suman amplificando la señal de salida. Además, la probabilidad de una f. e. m. espúrea debida a inhomogeneidades es menor, ya que ésta se presentará unas veces con signo + y otras con signo — y sus efectos tienden a cancelarse.



Fig. 2.10.—Asociación de termopares en serie para aumentar su sensibilidad.

2.9. **Pirómetros de radiación.** — Se utilizan para medir temperaturas elevadas, como dijimos, superiores a los 1.063°C . Existen dos tipos principales que estudiamos a continuación:

a) **Pirómetro de radiación total.** — Está basado en la ley de Stefan-Boltzmann, $W = \sigma T^4$ (W , energía radiante por segundo y por unidad de superficie; σ , constante de Stefan-Boltzmann; T , temperatura absoluta del cuerpo negro), para lo cual hay que suponer que el horno cuya temperatura se desea medir es asimilable a un cuerpo negro. Miden la energía total (*pancromática*) de radiación del cuerpo emisor para todas las longitudes de onda; para ello, en el pirómetro de Fery la radiación que incide sobre el espejo cóncavo, E (fig. 2.11), se enfoca sobre un pequeño disco ennegrecido de plata, íntimamente unido a la soldadura de un par termoelectrónico o a un termistor. La temperatura del receptor crece hasta que su propia emisión de energía radiante se equilibra con la radiación recibida. El ángulo sólido de apertura de los rayos que inciden sobre un punto del receptor se mantiene constante, mediante un diafragma fijo, D , que es observado mediante el anteojo, A . El campo ocular se ve como en (a) cuando la imagen del horno se forma fuera del receptor y como en (b) cuando está enfocada perfectamente. Las lecturas del termopar o del termistor dependen sólo de la intensidad de la imagen del horno y no de la distancia al foco calorífico. En efecto, puede demostrarse geoméricamente

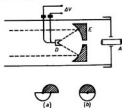


Fig. 2.11.—Pirómetro de radiación total de Fery.

que si la distancia se hace el doble, la cantidad de radiación recibida por el espejo es la cuarta parte, pero el área de la imagen también disminuye en la misma proporción, y por tanto, la intensidad de ésta queda invariable.

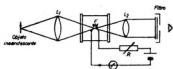


Fig. 2.12.—Pirómetro de radiación visible

serán inexactas si la radiación recibida ha atravesado humos o llamas que contienen CO_2 , vapor de agua, etc., capaces de absorber radiaciones infrarrojas.

b) **Pirómetro de radiación visible.** — En este tipo de pirómetros, basados en la ley de distribución de Wien, la imagen del foco calorífico es enfocada mediante la lente objetivo L_1 sobre el filamento de una lámpara eléctrica, F , la cual se observa a través de un filtro rojo mediante el ocular L_2 (fig. 2.12). El observador varía la corriente que atraviesa el filamento de la lámpara por medio del reostato, R , hasta que el filamento se hace indistinguible sobre el fondo de la imagen del foco. Si la corriente es excesiva el filamento aparece más brillante, y si es demasiado pequeña apa-

rece oscuro. El filtro rojo permite que la comparación se realice dentro de un pequeño intervalo de longitudes de onda y el instrumento se calibra registrando las lecturas realizadas por el amperímetro para distintos focos cuyas temperaturas se miden mediante un par termoelectrónico standard.

2.10. Medida de las temperaturas estelares.—Como veremos en el capítulo 23, la temperatura es una medida de la energía cinética de las moléculas del cuerpo. Cuanto mayor es la temperatura, más violento es el

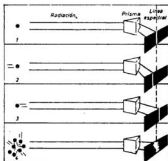


Fig. 2.13. — Medida de la temperatura de un plasma por ensanchamiento Doppler de las líneas espectrales. 1, átomo estacionario; 2, átomo moviéndose hacia el espectrógrafo; 3, átomo alejándose del espectrógrafo; 4, átomos de un plasma moviéndose en todas direcciones.

laboratorio en los dispositivos *zeta*, estelarator, máquinas «espejo», etc., por medio de reacciones termonucleares artificialmente provocadas.

La temperatura de estos plasmas se ha medido aprovechando el efecto Doppler de las radiaciones luminosas. La longitud de onda de la radiación emitida por un átomo depende de la velocidad que éste lleve en la dirección de observación. Un átomo que se mueve hacia el observador emite, aparentemente, radiación de más corta longitud de onda que un átomo estacionario (fig. 2.13), mientras que un átomo que se aleja del observador emite luz de mayor longitud de onda. Este es el efecto Doppler que se utiliza también para determinar la velocidad de traslación de las estrellas y la velocidad de rotación de las estrellas dobles.

La radiación emitida por un átomo se realiza sólo según valores discretos, correspondiendo cada longitud de onda a la transición de un estado energético a otro de menor energía. Mediante un espectrógrafo estas longitudes de onda se separan y se enfocan sobre una placa fotográfica que registra el espectro formado por líneas brillantes sobre un fondo oscuro.

De acuerdo con el efecto Doppler, según que la dirección de la velocidad de los átomos radiantes se dirija hacia el espectrógrafo o se aparte del mismo, una línea espectral determinada se desviará hacia las cortas o hacia las largas longitudes de onda. Como en un gas incandescente existen átomos que se mueven en todas direcciones y en todas las velocidades, la línea espectral se desviará tanto a la derecha como a la izquierda de su posición original, dando lugar más bien a una banda ancha. *Cuanto mayor es la temperatura, mayor es el número de átomos que se mueven a elevadas velocidades y más ancha es la banda espectral.*

Por métodos cinéticos puede demostrarse que entre la longitud de onda en el centro de la línea, λ_0 ; el ensanchamiento Doppler, $\Delta\lambda$; la temperatura del gas, T , y su peso molecular, M , existe la relación:

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} = \frac{2}{c} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

que permite medir T (c es la velocidad de la luz).

No obstante, este método deja de ser válido a temperaturas superiores a varios millones de grados, pues el plasma, ionizado totalmente, cesa de emitir radiaciones luminosas. Los atomistas han puesto a punto otro método que consiste en hacer atravesar el plasma por microondas electromagnéticas, cuyos defase, absorción y difusión están ligados a la temperatura.

2.11. Termómetros magnéticos.—A temperaturas próximas a 1° K la mayor parte de los métodos mencionados resultan ineficaces. En su lugar se utilizan los *termómetros magnéticos*, basados en la variación con la temperatura de la susceptibilidad magnética, χ , de las sales paramagnéticas.

En efecto, estas sales obedecen la ley de Curie $\chi T = \text{constante}$. Por tanto, para medir la temperatura, T , es suficiente determinar la susceptibilidad de la sal paramagnética correspondiente, lo cual se realiza midiendo la autoinducción de un arrollamiento que rodea la muestra. El método es particularmente útil en los sistemas que utilizan sales paramagnéticas como refrigerantes para obtención de bajas temperaturas (sec. 17.8).

No obstante, esta ley deja de ser válida por debajo de la llamada *temperatura de Curie*. Por debajo de este punto se define una *temperatura magnética* T^* , a partir de la propia ley de Curie (admitiendo que siguiera cumpliéndose). Así, si la susceptibilidad es χ a una temperatura T por encima del punto de Curie y χ^* por debajo del mismo a la temperatura magnética T^* , se cumplirá $T^* = (\chi/\chi^*)T$, temperatura que puede reducirse al valor Kelvin correspondiente.

EJERCICIOS

1. ¿Cuáles son los principales defectos de un termómetro de mercurio que limitan su uso en trabajos científicos de gran exactitud?
2. ¿Qué relación existe entre los coeficientes de dilatación expresados en grados centígrados, Réaumur y Fahrenheit?
3. ¿Qué ventajas e inconvenientes presentan los termómetros de gases en comparación con los termómetros de líquidos? ¿Por qué el agua no puede emplearse como sustancia termométrica?

TEMPERATURA

4. Calcúlese las temperaturas Fahrenheit y Rankine correspondientes a los puntos fijos de la tabla 2.1.

5. Determínese el punto de ebullición del agua en un lugar donde $g = 978 \text{ cm./s}^2$ si la presión sin corregir leída en un barómetro es de 724'6 mm. Hg y la temperatura es de 32'5° C. ¿Qué variación experimentará este punto de ebullición si en el mismo lugar la presión no corregida valiera 750'5 mm. Hg y la temperatura —10'8° C?

6. Un termómetro de gases a volumen constante indica una presión de 1.000 mm. Hg a 0'00° C y 1.375 mm. Hg a 100'00° C. ¿Qué presión indicará a las temperaturas de los puntos fijos del azufre, antimonio, plata y oro?

7. Supongamos una escala lineal de temperaturas ($^{\circ}X$), definida de modo que los puntos de fusión y de ebullición del agua a 1 atm. sean 100 y 500, respectivamente. Hallar la relación entre la temperatura medida en dicha escala y la correspondiente en la escala celsius. [R. $t(^{\circ}X) = 4t(^{\circ}C) + 100.$]

8. Un termómetro de hidrógeno a volumen constante indica una presión de 76 cm. Hg a 0° C y 116 cm. Hg a 100° C. ¿Qué temperatura tendrá un recinto en el cual dicho termómetro indica 100 cm. Hg? (R. $t = 60^{\circ} \text{ C.}$)

9. La capacidad calorífica de un gas viene dada en calorías/mol°K por la ecuación $C_p = 3'38 + 18'04 \cdot 10^{-3} T$, siendo T la temperatura en grados kelvin. Expresar el valor de C_p en función de la temperatura en: 1) grados centígrados, 2) grados Fahrenheit, 3) grados Rankine.

10. Un termómetro de gas a volumen constante se utiliza para determinar una temperatura absoluta. Las lecturas de presión en el bulbo cuando está lleno con diversas cantidades de gas, en el punto triple del agua y a la temperatura desconocida, son:

P_0 (mm Hg)	200	400	600	800	1.000	1.200
P (mm Hg)	350'4	702'0	1.054'8	1.408'8	1.764'0	2.120'4

Calcular la temperatura desconocida en la escala de los gases ideales. [R. $T(^{\circ}K) = 477'75^{\circ}K.$]

3.1. Naturaleza física del calor.— Si un cuerpo caliente se pone en contacto con otro frío la experiencia nos dice que el primero se enfría y el segundo se calienta hasta que ambos igualan sus temperaturas. Superada la vieja teoría del calórico, hoy decimos que esto es debido a una transferencia de energía del cuerpo caliente al frío.

Esta energía, transferida a través de los límites de un sistema, en virtud de una diferencia de temperaturas, constituye el calor. En esta definición viene implícito el hecho importante de que un cuerpo no contiene calor, sino que sólo denominamos con este nombre la energía en tanto cruza los límites. Es decir, el calor es un fenómeno transitorio. Si consideramos el cuerpo caliente como un sistema y el frío como otro, llegamos a la conclusión de que originalmente ni uno ni otro contienen calor (contienen energía, desde luego). Al poner ambos sistemas en comunicación térmica el calor se transfiere del primero al segundo hasta que se establece el equilibrio de temperatura. Ninguno de los sistemas contiene calor al final del proceso.

Desde el punto de vista cinético hoy se sabe que lo que llamamos calor está ligado, por una parte, a una vibración mecánica de la materia —los fonones—, y por otra parte, a un transporte de partículas dotadas de energía, moléculas, electrones, etc.

3.2. Unidades caloríficas.— Puesto que el calor es una forma de la energía, debe medirse en unidades energéticas, y por tanto, en *joules* en el sistema Giorgi y en *ergs* en el sistema cegesimal.

Una unidad práctica de energía es la *caloría*, que vale 4'186 joules. Históricamente la caloría fue introducida para la medida del flujo calorífico durante la época del calórico y puede definirse como la *cantidad de calor necesaria para elevar en 1° C la temperatura de un gramo de agua de 14'5° C a 15'5° C bajo la presión normal*. Múltiplos son la *kilocaloría* = 1.000 calorías, y la *termia* = 10⁶ calorías.

El prejuicio de utilizar la caloría para medir el calor y el joule para el trabajo subsiste actualmente, pero hemos de tener bien presente que ambas son simplemente distintas unidades energéticas que pueden utilizarse tanto para medir el calor como el trabajo. Otra unidad corriente de energía calorífica es la *British thermal unit* (Btu), que se define como la

cantidad de calor necesaria para elevar la temperatura de una libra de agua de 57°5' F a 58°5' F y vale aproximadamente 252 cal.

3.3. Capacidad calorífica y calor específico (*).—Consideremos un sistema cuyo estado puede especificarse por su temperatura, t , y por un conjunto de parámetros macroscópicos, tales como el volumen o la presión. Supongamos que el sistema, inicialmente a una temperatura t , absorbe una cantidad infinitesimal de calor $d'Q$, en tanto permanece constante el parámetro x . En consecuencia, la temperatura del sistema variará en una cantidad infinitesimal dt , que depende de su naturaleza y también, en general, de los parámetros t y x , que especifican el macroestado inicial de dicho sistema. La relación:

$$C_x = \left(\frac{d'Q}{dt} \right)_x \quad [3.1]$$

se denomina *capacidad calorífica* del sistema (**), y se expresa en joules/grado o en calorías/grado.

La cantidad de calor $d'Q$ que debe añadirse a un sistema homogéneo para producir una variación determinada de temperatura dt debe ser lógicamente proporcional a la masa total de este sistema. Por tanto, es conveniente definir una magnitud relacionada, el *calor específico*, que depende sólo de la naturaleza de la sustancia considerada, pero no de la cantidad presente. Para ello basta dividir la capacidad calorífica C_x de la sustancia por el número correspondiente de gramos (o de moles).

La capacidad calorífica por unidad de masa o *calor específico* se define así:

$$C_x = \frac{C_x}{m} = \frac{1}{m} \left(\frac{d'Q}{dt} \right)_x \quad [3.2]$$

que vendrá medido en joules/kg. grado (o en cal/g. grado); y si tomamos como unidad de masa el mol:

$$C_m = \frac{1}{n} \left(\frac{d'Q}{dt} \right)_x = \frac{M}{m} \left(\frac{d'Q}{dt} \right)_x \quad [3.3]$$

siendo M el peso molecular y C_m el *calor molar*, medido en joules/mol grado (o cal/mol grado).

El valor de estas magnitudes depende del tipo de proceso que el sistema ha sufrido durante la absorción del calor. Los dos procesos más importantes son los denominados a presión y a volumen constante, y por regla general varían con la temperatura. Respectivamente serán representados por C_p y C_v , y sobre ellos insistiremos más adelante.

(*) Los nombres de *capacidad calorífica* y *calor específico* son poco afortunados, pues parecen indicar que el calor puede ser almacenado en un sistema. Tienen su origen en la teoría del calórico, que consideraba el calor como un fluido contenido en los cuerpos.

(**) Obsérvese que el segundo miembro de [3.1] no es generalmente una derivada, ya que el calor $d'Q$ no representa una diferencia infinitesimal entre dos magnitudes. Esta es la razón de la notación d' , que también se utilizará para designar un valor muy pequeño del trabajo.

De acuerdo con las fórmulas [3.1], [3.2] y [3.3], la cantidad de calor absorbido por un sistema al aumentar su temperatura de t_1 a t_2 podrá expresarse por cualesquiera de las igualdades:

$$Q = \int_{t_1}^{t_2} C_x dt = m \int_{t_1}^{t_2} c_x dt = \frac{m}{M} \int_{t_1}^{t_2} C_m dt \quad [3.4]$$

Evidentemente el calor específico medio en el intervalo t_1 a t_2 será:

$$c_x = \frac{\int_{t_1}^{t_2} c_x dt}{\int_{t_1}^{t_2} dt} = \frac{1}{t_2 - t_1} \int_{t_1}^{t_2} c_x dt \quad [3.5]$$

Obsérvese que en la expresión [3.4] no escribimos $Q_2 - Q_1$ para el calor, pues esta notación nos inclinaría a pensar en el «calor contenido en los estados inicial y final», lo cual es incorrecto.

La integración de las ecuaciones [3.4] requiere el conocimiento de la función que liga C_m , c_x y C_m con la temperatura. Esta relación, para las temperaturas ordinarias, suele ser de la forma $C = a + bt + ct^2 + \dots$, con lo cual se obtiene para Q el valor:

$$Q = a(t_2 - t_1) + b(t_2^2 - t_1^2)/2 + c(t_2^3 - t_1^3)/3 + \dots$$

En la figura 3.1 puede verse cómo varía el calor específico del agua con la temperatura. A 15° vale exactamente $1 \text{ cal g}^{-1} \text{ grad}^{-1} = 4186 \text{ joules kg}^{-1} \text{ grad}^{-1}$ y presenta un mínimo alrededor de los 35°C . En unidades inglesas vale $1 \text{ Btu/lb } ^\circ\text{F}$. El calor molar del agua vale aproximadamente $18 \text{ cal/gramo mol } ^\circ\text{C} = 18 \text{ Btu/libra mol } ^\circ\text{F}$.

3.4. Medida de la capacidad calorífica.—Entre los distintos métodos existentes para determinar capacidades caloríficas los más modernos utilizan un dispositivo eléctrico para suministrar la energía, lo cual permite realizar medidas muy precisas.

a) *Método de flujo continuo*

o de Callendar y Barnes.—Resulta muy útil para determinar el calor específico a presión constante de un líquido. Por la resistencia, R (fig. 3.2), circula una corriente eléctrica de intensidad I , existiendo entre sus terminales una diferencia de potencial, V . En un intervalo de tiempo $\tau_2 - \tau_1$ el trabajo eléctrico suministrado a la resistencia será:

$$W = IV(\tau_2 - \tau_1) \quad [3.6]$$

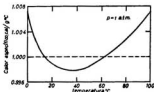


Fig. 3.1.—Variación del calor específico del agua con la temperatura.

Si I y V varían con τ [3.6] se convertiría en el límite en:

$$W = \int_{\tau_1}^{\tau_2} I V d\tau$$

y este trabajo puede medirse con gran precisión.

Como indica el esquema de la figura 3.2, el líquido cuyo calor específico, C_p , quiere determinarse fluye a través del calorímetro a una velocidad constante y al cabo de un cierto tiempo se alcanza un estado estacionario en el que la temperatura t_2 de salida permanece invariable. En este momento, si la temperatura de entrada es t_1 , se cumplirá:

Fig. 3.2.—Calorímetro de flujo continuo

$$W = m C_p (t_2 - t_1) \quad [3.8]$$

siendo m la masa de fluido que ha circulado durante el tiempo $\tau_2 - \tau_1$. La fórmula [3.8] permite determinar C_p en función de magnitudes conocidas.

No obstante, una parte del calor engendrado por el alambre se pierde siempre por radiación a través del sistema aislante, y para tenerlo en cuenta conviene repetir la medida con otra intensidad de corriente, pero ajustando el flujo de modo que la temperatura media del líquido entrante y saliente sea la misma que en la primera experiencia. En esas condiciones el exceso de temperatura del aparato sobre la ambiente es el mismo en ambas medidas y el calor irradiado es idéntico en cada caso. Sea R esta cantidad de calor por unidad de tiempo. Llamando m_1 y m_2 a los flujos de líquido en gramos por segundo será:

$$1.^\circ \text{ experiencia: } I_1 V_1 = m_1 C_p (t_2 - t_1) + R$$

$$2.^\circ \text{ experiencia: } I_2 V_2 = m_2 C_p (t_2 - t_1) + R$$

Restando ambas ecuaciones se elimina R y se deduce el valor de C_p . La medida exacta del calor específico a volumen constante C_v es casi imposible. Generalmente se realiza la medida de C_p y se acude a una relación teórica entre C_p y C_v .

b) *Método de la curva de enfriamiento.*—Cuando un cuerpo a la temperatura t está situado en un ambiente de temperatura inferior, t_a , la pérdida de calor que experimenta por unidad de tiempo depende de la diferencia $t - t_a$ y de la extensión y poder emisivo de la superficie del cuerpo, es decir:

$$-\Delta Q/\Delta \tau = A f(t - t_a)$$

en donde A es una constante que depende de las magnitudes indicadas y $f(t - t_a)$ es una función desconocida del exceso de temperatura. Si este exceso es pequeño o el cuerpo se enfría bajo una corriente intensa de aire resulta experimentalmente que $f(t - t_a) = t - t_a$ y se cumple la *ley de Newton del enfriamiento*:

$$-\Delta Q/\Delta \tau = A (t - t_a)$$

Al cabo de un tiempo muy corto $\Delta\tau$ su temperatura disminuirá en Δt , y si la masa del cuerpo es m y su calor específico c_x , de acuerdo con la expresión anterior, se verificará: .

$$-\frac{\Delta t}{\Delta\tau} = k(t - t_s) \quad [3.9]$$

es decir, la *velocidad de enfriamiento* de un cuerpo $-\Delta t/\Delta\tau$ es proporcional a la diferencia de temperaturas entre el cuerpo y el medio que le rodea, siendo $k = A/mc_x$.

La ley de Newton puede comprobarse determinando la *curva de enfriamiento* de un calorímetro que contenga agua en las proximidades de una ventana abierta. Esta curva, de forma exponencial, responderá a una expresión del tipo:

$$t - t_s = (t_0 - t_s) e^{-k\tau} \quad [3.10]$$

como resulta de integrar la [3.9], siendo t_0 la temperatura inicial del agua.

Repitiendo la experiencia en igualdad de circunstancias con otro líquido, x , cuya capacidad calorífica fuera desconocida, se obtendría una curva de enfriamiento distinta, como se indica gráficamente en la figura 3.3.

A una temperatura cualquiera t_1 , la velocidad de disipación de calor $\Delta Q/\Delta\tau$, experimentada por el calorímetro y su contenido en virtud de la ley de Newton será la misma en ambas experiencias, mientras que sus velocidades de enfriamiento son distintas por depender de la capacidad calorífica. Por tanto, si M_1 , M_2 son las masas de agua (calor específico, 1) y del líquido x (calor específico, c_x) y

$$(dt/d\tau)_{H_2O} = OA/OB$$

$$\text{y } (dt/d\tau)_x = OA'/OB'$$

las correspondientes velocidades de enfriamiento a la temperatura t_1 ,

las cuales pueden deducirse gráficamente; entonces, si m es la masa del calorímetro, de calor específico c_0 , resulta:

$$(M_1 + m c_0) (dt/d\tau)_{H_2O} = (M_2 c_x + m c_0) (dt/d\tau)_x \quad [3.11]$$

de la cual puede calcularse c_x .

c) *Calorímetro adiabático.*—Para evitar las correcciones por pérdidas de calor al exterior se utiliza el *calorímetro adiabático de vacío*. La sustancia a investigar se introduce en un vaso de cobre de paredes delgadas

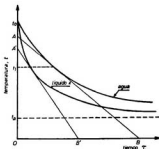


Fig. 3.3.—Curvas de enfriamiento del agua y de un líquido de calor específico desconocido.

(fig. 3.4), dotado de una bobina de calefacción y un termómetro de resistencia. Este vaso está rodeado por otro blindaje de latón equipado con una bobina de calefacción independiente. La corriente se regula de modo que un par termoelectrónico con una soldadura en el vaso interior y otra en el exterior indique una f. e. m. nula. Ambos vasos están introducidos en una vasija donde puede hacerse el vacío. Para medidas de bajas temperaturas todo el aparato está sumergido en un baño de aire, hidrógeno o helio líquido, según los casos. Si el calorímetro es estrictamente adiabático se verificará:

$$C_p = \frac{0'24 V I d\tau}{m dT}$$

en donde $0'24 V I d\tau$ es el calor suministrado y dT la elevación de temperatura experimentada en el tiempo $d\tau$. Normalmente la temperatura T se observa en función del tiempo τ y se construye la correspondiente curva de calefacción. La pendiente de esta curva obtenida gráficamente es $dT/d\tau$.

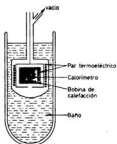


Fig. 3.4. — Calorímetro adiabático.

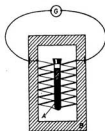


Fig. 3.5. — Microcalorímetro de Tian-Calvet.

3.5. Microcalorimetría.—Los métodos clásicos de medida de calores específicos no son aptos para el estudio de fenómenos térmicos lentos o en aquellos casos en que los intercambios de calor son extremadamente pequeños, como ocurre en los procesos de termogénesis que resultan de la actividad funcional de vegetales y animales muy pequeños, como los insectos. La microcalorimetría, puesta a punto por los físicos Tian y Calvet (*), resuelve estos problemas a base de calorímetros isotermos que permiten registrar flujos de calor del orden de un microvatio.

El microcalorímetro Tian-Calvet está formado por una célula de plata o cobre, *A*, donde se sitúa el sistema productor de calor, rodeado de una gran masa de cobre, *B*, cuya temperatura es sensiblemente constante (figura 3.5). La mayor parte del calor producido en la célula *A* es transmitido a

(*) CALVET, E., y PRAT, H., *Récents progrès en Microcalorimétrie*, Monographies Dunod, 1958.

la masa B por conducción térmica a lo largo de un gran número de pares termoelectrónicos montados en serie con las soldaduras en contacto térmico con A y B . La fuerza electromotriz de esta pila termoelectrónica es proporcional a la diferencia de temperaturas $t_1 - t_2$ entre A y B , y el galvanómetro, G , situado en el circuito de la pila, registrará una desviación Δ proporcional a $t_1 - t_2$:

$$\Delta = k(t_1 - t_2) \quad [3.12]$$

La potencia calorífica $\Phi = d'Q/d\tau$, desarrollada en la célula en el instante τ , se invierte: a) en flujo de calor Φ_1 , que emite la célula proporcionalmente a la diferencia de temperatura $t_1 - t_2$:

$$\Phi_1 = \alpha(t_1 - t_2)$$

b) en elevar la temperatura del recinto interno; si llamamos β a la capacidad calorífica de la célula y su contenido, la potencia consumida por esta razón en el tiempo $d\tau$ será:

$$\Phi_2 = \beta \frac{dt_1}{d\tau}$$

siendo dt_1 la elevación de temperatura correspondiente; por tanto:

$$\Phi = \Phi_1 + \Phi_2 = \alpha(t_1 - t_2) + \beta \frac{dt_1}{d\tau}$$

y teniendo en cuenta [3.12]:

$$\Phi = \frac{\alpha}{k} \Delta + \frac{\beta}{k} \frac{d\Delta}{d\tau} \quad (\text{ecuación de Tian}) \quad [3.13]$$

Integrando la ecuación anterior se deduce el valor de la cantidad de calor Q producida en el intervalo $\tau_2 - \tau_1$:

$$Q = \int_{\tau_1}^{\tau_2} \Phi d\tau = \frac{\alpha}{k} \int_{\tau_1}^{\tau_2} \Delta d\tau + \frac{\beta}{k} \int_{\tau_1}^{\tau_2} d\Delta \quad [3.14]$$

La integral $\int \Delta d\tau$ representa el área comprendida bajo la curva $\Delta = f(\tau)$ y el eje de los tiempos, τ , entre los límites τ_1 y τ_2 (*termograma*). La integral $\int d\Delta$ representa la diferencia $\Delta_2 - \Delta_1$ de las desviaciones galvanométricas entre los instantes τ_1 y τ_2 . El aparato se calibra previamente determinando las constantes α/k y β/k . Para ello se utilizan patrones radiactivos de largo período que suministran un flujo de calor Φ constante e independiente de la temperatura.

3.6. Calores específicos de gases.—Ya dijimos (sec. 3.3) que se podían considerar tantos calores específicos como formas distintas podemos imaginar para elevar la temperatura de un cuerpo. En la figura 3.6 se indican gráficamente algunas evoluciones posibles de un gas ideal para ir de un punto bien definido, A , de temperatura t , a otro cualquiera situado sobre la isoterma $t + dt$. Experimentalmente se puede comprobar que el

calor absorbido por el sistema en cada una de estas posibles transformaciones varía desde el valor cero, que correspondería a una evolución adiabática $A B'$, hasta el valor infinito si la transformación se realizara isotérmicamente. Los valores más importantes son:

a) *A presión constante* (evolución $A B''$):

$$c_p = \left(\frac{\Delta Q}{\Delta t} \right)_p \quad [3.15]$$

b) *A volumen constante* (evolución $A B'''$):

$$c_v = \left(\frac{\Delta Q}{\Delta t} \right)_v \quad [3.16]$$

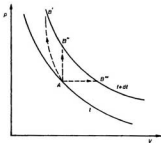


Fig. 3.6. — Calores específicos de un gas ideal.

La diferencia entre los valores de c_p y c_v para un mismo gas estriba en que en el primer caso una parte del calor absorbido se trans-

forma en trabajo de dilatación, mientras que en el segundo se invierte íntegramente en aumentar su temperatura.

La teoría cinética de los gases da una explicación cuantitativa al resultado sorprendente de que los gases de igual atomicidad tengan sensiblemente el mismo calor molar. Posteriormente justificaremos estos hechos, según los cuales, para los gases monoatómicos $M c_p \simeq (5/2) R$ y $M c_v \simeq (3/2) R$ y para los gases diatómicos a las temperaturas ordinarias $M c_p \simeq (7/2) R$ y $M c_v \simeq (5/2) R$, lo cual está de acuerdo con la *ley de Mayer*, que dice que la diferencia entre los calores molares a presión y a volumen constante para un gas ideal vale aproximadamente 2 calorías:

$$M c_p - M c_v = C_p - C_v = R \simeq 2 \text{ cal/mol } ^\circ\text{C} \quad [3.17]$$

La determinación directa de C_v es difícil de realizar, y por ello en la práctica se recurre a una medida de C_p y a la medida de la relación $\gamma = C_p/C_v$, entre los dos calores molares.

A bajas temperaturas todos los gases tienden a comportarse como monoatómicos, o sea con valores $C_v = 3R/2$ y $C_p = 5R/2$; a temperaturas elevadas los valores de C_p y C_v de los gases poliatómicos varían considerablemente.

3.7. Calores específicos de sólidos.—En los sólidos el problema del calor específico es algo más complicado que en los gases. Los fluidos requieren fuerzas sólo para cambiar de volumen; en cambio, los sólidos exigen fuerzas para cambiar sus dimensiones lineales y para alterar su forma. Los textos de elasticidad nos dicen que el trabajo de deformación ΔW es de la forma:

$$\Delta W = \sum_i t_i de_i \quad (i = 1, 2 \dots 6)$$

en donde las t_i son las tensiones y e_i las deformaciones. Naturalmente, es posible definir en principio un gran número de calores específicos permitiendo que varíe sólo una componente de la tensión o deformación durante el calentamiento. En la práctica, sin embargo, tales experimentos son difícilmente factibles y sólo c_p y c_v son de interés. En muchos casos, además, el trabajo de dilatación puede despreciarse y prácticamente $c_p \approx c_v$. No ocurre lo mismo en los gases, en los que el trabajo de dilatación alcanza valores considerables y en todos los casos $c_p > c_v$.

Del estudio experimental de muchos sólidos monoatómicos se deduce que el calor atómico o producto de la masa atómica de un cuerpo simple por su calor específico a volumen constante vale aproximadamente 6 cal/mol

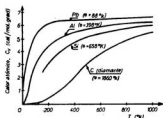


Fig. 3.7.—Ley de Dulong y Petit

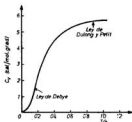


Fig. 3.8.—Variación de C_p con T/θ para un sólido cristalino.

grad (*ley de Dulong y Petit*). Como puede verse en la figura 3.7, donde se han representado los calores atómicos de diferentes sustancias en función de T , esta ley se cumple mejor para altas temperaturas. Así, por ejemplo, el carbono diamante, cuyo calor atómico a la temperatura ambiente es de 1.6 cal/mol grado, se aproxima al valor 6 cal/mol grado para temperaturas próximas a los 1.000° K.

Una extensión de esta ley es la llamada *ley de Neumann y Kopp*, según la cual la capacidad calorífica molar de un compuesto es igual a la suma de los calores atómicos de los elementos que le constituyen. Así, muchos sólidos diatómicos poseen un calor molar aproximado de 12 cal/mol grado, y en los sólidos triatómicos, $C_p \approx 18$ cal/mol grado, es decir, como si el compuesto siguiera cumpliendo la ley de Dulong y Petit con independencia de la estructura química de la sustancia (*).

Por procedimientos mecanocuánticos Debye demostró que el calor atómico a volumen constante de un sólido cristalino venía dado por la fórmula:

$$C_p = 3 R F(T/\theta) \quad [3.18]$$

siendo θ una constante distinta para cada sustancia llamada temperatura

(*) Obsérvese que el agua (molécula triatómica) satisface también esta ley, ya que $C_p = 18$ cal/mol grado, y por tanto, su calor atómico medio es de 6 cal/at grado.

CALORIMETRÍA

característica y $F(T/\theta)$ una función universal llamada *función de Debye*. Por consiguiente, tomando como unidad de temperaturas el valor de θ , el calor atómico C_v queda representado por una misma curva para todos los cuerpos (fig. 3.8).

Para temperaturas muy elevadas ($T \gg \theta$), resulta $F(T/\theta) = 1$, es decir: $C_v = 3R \approx 6$ cal/mol grad para cualquier valor de θ , es decir, se cumple la ley de Dulong y Petit. Como la constante de los gases $R = kN_A$ (k , constante de Boltzmann; N_A , número de Avogadro) tiene un valor aproximado de 2 cal/mol $^\circ K$, esta ley implica que cada átomo de un sólido contribuye con el valor $3k$ al calor específico (en un átomo gramo la contribución será $3kN_A = 3R$). Para temperaturas muy bajas, o sea para $T \ll \theta$, la ecuación [3.18] toma la forma:

$$C_v = 465 (T/\theta)^3 \quad [3.19]$$

o sea que el calor atómico a volumen constante crece con el cubo de la temperatura absoluta (ley de Debye), anulándose en el cero absoluto.

En los sólidos en que $\theta < 300^\circ K$, la ley de Dulong y Petit se cumple bien a las temperaturas ordinarias. Tal ocurre con el plomo ($\theta = 88^\circ K$), estaño ($\theta = 189^\circ K$), platino ($\theta = 229^\circ K$), etc. En cambio, en los cuerpos como el carbono ($\theta = 1860^\circ K$) o el berilio ($\theta = 1160^\circ K$) resulta ser $C_v < 3R$.

En el capítulo 27 volveremos de nuevo sobre este tema y daremos una interpretación estadística de los calores específicos de los sólidos y de las divergencias que presentan respecto a la ley de Dulong y Petit.

EJERCICIOS

1. Un vaso con agua está a 60° de temperatura más elevada que la del lugar donde se encuentra y veinte minutos antes estaba a 70° sobre la temperatura ambiente. Sabiendo que la velocidad de enfriamiento es proporcional a la diferencia de temperatura se pregunta qué temperatura tendrá a los quince minutos.
2. El calor específico del hielo es 0.487 cal/g $^\circ C$. Exprésese su valor en Btu/lb $^\circ F$.
3. Utilizando los datos experimentales de la figura 3.7 calcúlese las cantidades de calor necesarias para calentar un kilogramo de plomo y un kilogramo de aluminio de $0^\circ K$ a $400^\circ K$. Compárese la relación que existe entre esas cantidades con la relación de sus calores específicos.
4. La capacidad calorífica molar a presión constante de un gas varía con la temperatura absoluta en la forma $C_p = A + BT - C/T^2$, siendo A , B y C tres constantes. Calcúlese la cantidad de calor necesario para calentar n moles de gas desde la temperatura T_1 a la T_2 .
5. La masa de un átomo de helio es $6.6 \cdot 10^{-27}$ kg. Calcúlese el calor específico del helio.
6. Conocidos los calores específicos del aire: $c_p = 0.2374$ cal/g $^\circ C$ y $c_v = 0.1688$ cal/g $^\circ C$ y su densidad en condiciones normales $\rho = 0.001293$ g/cm³, determínese el número de joules a que equivale una caloría.
7. Teniendo en cuenta que para el diamante, $\theta = 1860^\circ K$, calcúlese el calor necesario para elevar su temperatura de $10^\circ K$ a $100^\circ K$.
8. El calor específico a volumen constante de un gas tiene por valor 0.075 cal/g $^\circ C$ y su peso molecular es 40. ¿Cuántos átomos integran su molécula?
9. Dos libras de agua a 500° Rankine se mezclan con 10 libras de una sustancia cuya temperatura es de 50° Réaumur y de valor específico 0.12 Btu/lb $^\circ F$. Hállese su temperatura final en grados Fahrenheit.
10. Calcúlese el tiempo necesario para que el agua de un calorímetro se enfríe $9^\circ C$, sabiendo que su temperatura inicial es de $35^\circ C$ y la temperatura del medio ambiente es de $25^\circ C$, teniendo presente que la constante de radiación k es igual a 0.05 minutos⁻¹. (R. $\tau = 46$ min.)

4.1. Trabajo.—El trabajo mecánico se define como la energía que se transfiere entre un sistema y el medio que le rodea cuando entre ambos se ejerce una fuerza. Se mide por el producto escalar de la fuerza y la distancia a lo largo de la cual actúa la fuerza. Si el sistema como conjunto ejerce una fuerza sobre el medio exterior, dando lugar a un desplazamiento, el trabajo se denomina *externo*. Tal es, por ejemplo, el trabajo realizado por los gases que se expansionan en los cilindros de una locomotora. Puede ocurrir también que el trabajo se realice entre partes distintas de un sistema y entonces se denomina *trabajo interno*; las interacciones de las moléculas de un gas son un ejemplo de trabajo interno. Desde el punto de vista de la termodinámica sólo consideraremos el trabajo externo con la convención de signos indicada en la sección 1.10.

El trabajo mecánico elemental, $d'W$, puede expresarse siempre como el producto escalar de la fuerza F y el camino recorrido $d\mathbf{l}$:

$$d'W = F \cdot d\mathbf{l} = F \cdot d\mathbf{l} \cos \theta \quad [4.1]$$

siendo θ el ángulo subtendido por F y $d\mathbf{l}$; pero para todos aquellos casos en que existen variaciones de volumen es mejor expresar la relación [4.1] de un modo diferente:

Imaginemos un sistema contenido en un recinto de forma arbitraria (fig. 4.1), sobre cuya superficie, S , actúa una presión uniforme p . Sea S' la superficie del sistema después de una expansión infinitamente pequeña en contra de las fuerzas exteriores. El trabajo efectuado en esta expansión elemental sobre un elemento de superficie dS será:

$$d'w = (p \cdot dS) d\mathbf{l} \cos \theta = p \cdot dv \quad [4.2]$$

en donde θ es el ángulo que forma la normal, \mathbf{n} , al elemento de superficie con la dirección del desplazamiento y $dv = dS d\mathbf{l} \cos \theta$ es el volumen del



Fig. 4.1. — Trabajo de expansión.

TRABAJO

paralelepípedo elemental barrido por dS en su movimiento a lo largo de dl . Sumando todos los elementos de área de la superficie límite resulta para el trabajo total:

$$d'W = \Sigma p_i dv = p_i \Sigma dv = p_i dV$$

siendo $dV = \Sigma dv$. Por tanto:

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p_i dV \quad [4.3]$$

en donde V_1 y V_2 representan los volúmenes inicial y final del sistema. Únicamente cuando la transformación es reversible la presión exterior, p_e , está en equilibrio en todo momento con la presión interna p del sistema, y entonces:

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV \quad [4.4]$$

en donde p podrá sustituirse por su valor en función de V y T , de acuerdo con la correspondiente ecuación de estado (*).

Este trabajo vendrá expresado en joules cuando la presión se mida en newton/m² y el volumen en m³. Si la presión se mide en atmósferas y el volumen en litros el trabajo se expresa en lt · atm.

Como p y V son magnitudes características de muchos procesos químicos, un sistema cuyo trabajo se represente por $p \cdot dV$ se denomina *sistema químico*. Algunos autores le denominan también *sistema hidrostático*.

Lo mismo que en el caso de Q (sec. 3.3) no empleamos en [4.4] la notación $W_2 - W_1$ porque el trabajo es una forma de la energía en tránsito y no una magnitud contenida en un cuerpo.

4.2. Diagramas presión-volumen. — La relación entre la presión y el volumen de un sistema durante un proceso reversible como el indicado en el párrafo anterior puede representarse gráficamente en un diagrama presión-volumen (*diagrama de Clapeyron*) mediante una curva cuyos puntos indiquen en cada instante los valores de estas coordenadas. El área comprendida entre la curva, las ordenadas extremas V_1 y V_2 y el eje de los volúmenes es, evidentemente, en virtud de [4.4], el trabajo realizado en la evolución (fig. 4.2). Si el sistema se expande, el área bajo la curva se considera positiva porque el trabajo se ha realizado por el sistema y

(*) Realmente, para que haya desplazamiento hemos de admitir que la presión externa difiere, al menos, en un infinitésimo de la presión interna: $p_e = p \pm dp$, de modo que:

$$W = \int_{V_1}^{V_2} (p \pm dp) dV = \int_{V_1}^{V_2} (pdV \pm dpdV)$$

El término $dpdV$ es un infinitésimo de orden superior y puede despreciarse de modo que se cumple [4.4].

este trabajo ha sido designado como positivo (fig. 4.2, a); si el sistema es comprimido, el área se considera negativa porque el trabajo se efectúa contra el sistema y tal trabajo se ha considerado negativo (fig. 4.2, b). En la figura 4.2, c se representa un ciclo termodinámico o serie de transformaciones después de las cuales el sistema vuelve a su estado inicial. El



Fig. 4.2.—Representación gráfica del trabajo en diagrama p - V

trabajo realizado por el sistema viene indicado por el área encerrada dentro del ciclo y representa la diferencia entre las áreas comprendidas bajo las curvas I y II. Debe notarse que el trabajo es positivo si el ciclo es recorrido en el sentido de las agujas del reloj y negativo en caso contrario (*).

En ingeniería este diagrama se llama *indicador*, y para el caso del cilindro de una máquina térmica o de un motor de combustión interna existen dispositivos adecuados que realizan la representación gráfica automáticamente, dando una información del trabajo realizado por el pistón a partir del área incluida dentro del ciclo, la cual puede medirse mediante un planímetro polar.

4.3. El trabajo no es función de estado.—

En un proceso reversible la expresión [4.4] no puede integrarse en tanto no se especifique la función que liga p con V . Para los mismos estados inicial, i , y final, f , existe un número infinito de transformaciones para pasar del uno al otro, cada una de las cuales representa una posible relación entre la presión y el volumen. El sistema puede seguir cualesquiera de estas relaciones, controlando apropiadamente la fuerza externa y el calor añadido o retirado del mismo. Como indica la figura 4.3, las áreas comprendidas bajo las curvas correspondientes a cada proceso serán, en general, diferentes, y como estas áreas representan el trabajo efectuado por el sistema, evidentemente el trabajo depende del proceso que conecte los estados inicial y final, es decir, el trabajo no es una función de estado.

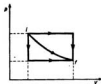


Fig. 4.3.—El trabajo no es función de estado.



(*) Naturalmente, si el ciclo comprende uno o más bucles, tendremos que sumar algebraicamente sus áreas.

TRABAJO

Por la misma razón la expresión $p dV$, o cantidad infinitesimal de trabajo, no es una diferencial exacta, es decir, no es la diferencial matemática del trabajo considerado como una función real de las coordenadas termodinámicas; de aquí que, en general, para destacar que se trata de una diferencial inexacta, lo indicaremos por la expresión ΔW o $d'W$. Matemáticamente esto deriva del hecho de que p , además de depender de V , es función de otras variables, tales como la temperatura, que varían a lo largo del camino de integración.

Si el sistema recorre un ciclo el área incluida es una medida de la magnitud

$$\oint d'W = \oint p dV$$

El hecho de que esta integral sea distinta de cero es una prueba concluyente de que $d'W$ no es una diferencial exacta, y por tanto, el trabajo no es una propiedad del sistema.

4.4. Cálculo del trabajo en sistemas gaseosos.—Podemos distinguir los siguientes casos:

a) PROCESOS REVERSIBLES:

1.º *Proceso isostérico o isocoro.*—En este caso el trabajo es nulo, ya que al ser $V = \text{constante}$, $dV = 0$ y $W_V = 0$.

2.º *Proceso isobárico.*—Por ser $p = \text{constante}$, el trabajo será:

$$W_p = p \int_{V_1}^{V_2} dV = p(V_2 - V_1) \quad [4.5]$$

y su magnitud viene representada por el área rayada de la figura 4.4.

3.º *Proceso isoterma.*—Si el sistema es un gas ideal, de ecuación de estado $pV = nRT$, sustituyendo en [4.4] resulta:

$$W_T = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = p_1 V_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = p_2 V_2 \ln \frac{V_2}{V_1} \quad [4.6]$$

Si $V_2 > V_1$, es decir, si se trata de una expansión, el trabajo será positivo; por el contrario, si $V_2 < V_1$, compresión, el trabajo será negativo.

En virtud de la ley de Boyle-Mariotte, si p_1 y p_2 son las presiones inicial y final del sistema, la [4.6] podrá escribirse en cualesquiera de las formas:

$$W_T = nRT \ln \frac{p_1}{p_2} = p_1 V_1 \ln \frac{p_1}{p_2} \quad [4.7]$$

b) PROCESOS IRREVERSIBLES:

Si un sistema está en equilibrio a la presión p_1 y volumen V_1 y la presión exterior se disminuye bruscamente hasta el valor p_2 , el trabajo de expansión isoterma será:

$$W = p_2 \int_1^2 dV = p_2(V_2 - V_1) = nRT \left(1 - \frac{p_2}{p_1} \right) = -nRT \frac{\Delta p}{p_1}$$

siendo $\Delta p = p_2 - p_1$ el incremento de presión experimentada por el gas.

El proceso podría realizarse en dos etapas pasando primero por una presión intermedia p_i , lo que supondría el trabajo $\omega_1 = -nRT\Delta'p/p_1$ y luego disminuyendo la presión de p_i a p_2 con un trabajo $\omega_2 = -nRT\Delta''p/p_2$, siendo $\Delta'p = p_1 - p_i$ y $\Delta''p = p_i - p_2$. El trabajo total $\omega_1 + \omega_2$ tendrá un valor comprendido entre el anterior y el correspondiente al proceso reversible.

Si el proceso se realiza en un número infinito de etapas, haciendo que la presión externa sea sólo un infinitésimo menor que la presión del gas en cada etapa sucesiva, el trabajo elemental realizado en cada etapa será $d\omega = -nRTdp/p$ y el trabajo total

$$W = -nRT \int_{p_1}^{p_2} dp/p = nRT \ln(p_1/p_2)$$

de acuerdo con la ecuación [4.7] que corresponde a un proceso reversible.

El trabajo mínimo irreversible correspondería a $p_2 = 0$ o *trabajo sin oposición (máxima irreversibilidad)*, y el trabajo máximo, al de una serie infinita de procesos intermedios (*proceso reversible*).

4.5. Variables extensivas e intensivas.—Se denominan *variables extensivas* de un sistema aquellas que son proporcionales a la cantidad de sustancia considerada. Tales son, por ejemplo, la longitud, la superficie, el volumen y otras magnitudes que estudiaremos más adelante, como la energía interna, la entalpía y la entropía.

En cambio, aquellas magnitudes, como la presión, la temperatura, la composición y la densidad, que en un sistema homogéneo no dependen de la masa del sistema, se denominan *variables intensivas*. Al dividir una variable extensiva por la masa o por el número de moles del sistema se obtiene su *valor específico*, que será una variable intensiva. Así, por ejemplo, el calor específico, c_s ; el volumen específico, v , o la energía interna específica, u , se definirán por las relaciones:

$$c_s = C_s/m \quad ; \quad v = V/m \quad ; \quad u = U/m \quad [4.8]$$

en donde m es la masa del sistema y las letras mayúsculas representan las correspondientes variables extensivas.

De igual modo se designan los valores molares específicos, que serán también variables intensivas. Así, por ejemplo, el volumen molar, v_m , de un sistema de volumen total, V , constituido por n moles, será:

$$v_m = V/n = VM/m = M/\rho \quad [4.9]$$

siendo M el peso molecular y ρ la densidad del sistema.



Fig. 4.4.—Trabajo en una transformación isobara.

Son también magnitudes intensivas la presión, la intensidad del campo magnético, el índice de refracción, la viscosidad, la tensión superficial, etcétera. Precisamente por ser la presión y la temperatura magnitudes intensivas, independientes de la cantidad de materia presente, se utilizan con frecuencia para describir el estado termodinámico de un sistema. Las ecuaciones termodinámicas expresadas con variables intensivas ganan en generalidad.

En general, para reconocer si un parámetro macroscópico x de un sistema es intensivo o extensivo, basta considerar que el sistema se divide (en la imaginación) en dos partes iguales o distintas. Si llamamos x_1 y x_2 a los valores correspondientes del parámetro x en cada uno de los subsistemas, diremos que x es intensivo si $x = x_1 = x_2$ y extensivo cuando $x = x_1 + x_2$.

El equilibrio entre dos sistemas se expresa por la igualdad de los factores intensivos: así, el equilibrio mecánico por la igualdad de presiones, el eléctrico por la igualdad de tensiones y el térmico por la igualdad de temperaturas.

4.6. El trabajo en diversos sistemas termodinámicos.—a) La expresión general del trabajo $d'W = pdV$ se aplica exclusivamente a sistemas cuyos estados de equilibrio pueden describirse en función de las coordenadas p , V , T (sistemas químicos). La presión es una coordenada intensiva y el volumen una coordenada extensiva. Para otros sistemas esta ecuación no es aplicable, pero en todos los casos el trabajo asociado vendrá siempre expresado por el producto de una magnitud intensiva por otra extensiva. Veamos a continuación algunos ejemplos típicos:

b) *Alargamiento de un muelle.*—El alargamiento de un muelle, alambre o cinta de caucho exige un trabajo. La fuerza, f , es ejercida por los alrededores sobre el sistema. El desplazamiento es el cambio de longitud dx del muelle. La ecuación elemental de tal trabajo es $d'W = -f dx$.

c) *Torsión de un alambre.*—Al aplicar el par de torsión de momento, M , a un alambre se verifica un trabajo $d'W = -M d\theta$, en donde $d\theta$ es el ángulo de torsión.

d) *Película superficial.*—El trabajo asociado con el incremento dA del área de la superficie libre de un líquido viene dado por $d'W = -\sigma dA$, donde σ es la tensión superficial del líquido.

e) *Interacciones eléctricas.*—El trabajo elemental realizado cuando una carga eléctrica infinitesimal dq se desplaza a través de un campo electrostático vale:

$$d'W = -Vdq$$

en donde V es el potencial eléctrico. Esta expresión es válida en la transferencia de una carga eléctrica en un circuito alimentado por una pila voltaica, sustituyendo el potencial por la fuerza electromotriz de la pila, \mathcal{E} .

f) *Polarización eléctrica.*—Si disponemos un dieléctrico en un campo electrostático se produce el fenómeno de la polarización. Sus moléculas, que son dipolos eléctricos, adquieren una orientación espacial preferente. El momento dipolar se incrementa también. El trabajo realizado por un campo electrostático externo para polarizar un dieléctrico es:

$$d'W = -EVdP$$

TABLA 4.1
 Expresiones del trabajo elemental asociado a diversos sistemas

Sistema	Fuerza generalizada, Y_j	Desplazamiento generalizado, X_j	Trabajo elemental
Químico (o hidrostático)	presión, p	volumen, V	$p dV$
Alargamiento de un muelle	fuerza, f	longitud, x	$-f dx$
Torsión de un alambre	momento del par, μ	ángulo, θ	$-\mu d\theta$
Película superficial	tensión superficial, σ	superficie, A	$-\sigma dA$
Campo eléctrico	voltaje, V	carga, q	$-V dq$
Pila eléctrica	fuerza electromotriz, \mathcal{E}	carga, q	$-\mathcal{E} dq$
Polarización de un dieléctrico	campo eléctrico, E	polarización por unidad de volumen, P	$-E V dP$
Sólido magnético.	intensidad del campo, $\mu_0 H$	momento magnético por unidad de volumen, M	$-\mu_0 H V dM$

en donde E es la intensidad del campo eléctrico (volt/m); P , el vector polarización (momento dipolar eléctrico por unidad de volumen), y V , el volumen del sistema.

g) *Magnetización*.—Análogamente al caso de la polarización, el trabajo realizado por un campo magnético externo para magnetizar un cuerpo paramagnético ideal de volumen V es:

$$d'W = -\mu_0 H V dM$$

siendo H la intensidad de campo y M el momento magnético por unidad de volumen; μ_0 es la permeabilidad del espacio libre.

h) En un sistema compuesto, bajo la influencia de fenómenos distintos, el trabajo elemental se expresa en la forma general:

$$d'W = \sum Y_j dX_j$$

siendo Y_j una magnitud intensiva (*fuerza generalizada*) y X_j la correspondiente magnitud extensiva (*desplazamiento generalizado*). Las magnitudes Y_j y X_j que tienen lugar en una determinada expresión del trabajo, se denominan *conjugadas* (*).

Por ejemplo, sea un cilindro dividido en dos compartimientos por una pared diatérmica, cerrados por dos pistones sobre los que pueden realizarse trabajos δW y $\delta W'$, respectivamente (fig. 4.5). Si en cada uno de ellos se encierra un gas, tendremos un sistema compuesto, de coordenadas (p, V, p', V', T). Al verificarse un desplazamiento elemental de uno de los pistones el trabajo total realizado será:

$$d'W = p dV + p' dV'$$

Como existen dos ecuaciones de estado, $pV = RT$ y $p'V' = RT$, y cinco variables, sólo tres de estas variables serán independientes.

Si la propiedad intensiva Y se representa en función de la propiedad extensiva X , el área comprendida bajo la curva correspondiente es una medida del trabajo.

En la tabla 4.1 se especifican las expresiones del trabajo elemental asociadas a estos sistemas. Hemos considerado que el trabajo es positivo cuando la fuerza exterior generalizada es de signo contrario al desplazamiento generalizado. Dicho de otra forma: el trabajo es positivo cuando para aumentar el desplazamiento generalizado tengamos que disminuir la fuerza exterior generalizada. En caso contrario será negativo.

4.7. Derivadas parciales en termodinámica.—La ecuación de estado de una sustancia expresa una relación entre una propiedad termodinámica considerada como variable dependiente y n propiedades independientes.

(*) En general, una ecuación de estado es una relación entre la fuerza generalizada Y_j , el desplazamiento generalizado X_j , y la temperatura del sistema $f(Y_j, X_j, T) = 0$. De este tipo es la ecuación de los gases ideales, $pV = RT$, o la ley de Curie del paramagnetismo, $M = CH/T$.

Con frecuencia necesitaremos considerar derivadas respecto a una de las propiedades manteniendo las otras constantes. Matemáticamente este formalismo se expresa mediante las llamadas *derivadas parciales*, de amplio uso en el campo de la termodinámica.

En el caso de un fluido puro y homogéneo, su estado de equilibrio puede definirse por dos variables independientes, que normalmente se eligen entre la presión p , el volumen v y la temperatura T relacionadas por la ecuación de estado

$$\boxed{f(p, v, T) = 0} \quad [4.10]$$

Consideremos una transformación infinitamente pequeña desde el estado inicial, definido por los valores p, v, T , al estado final, definido por $p + dp, v + dv, T + dT$. Debido a la existencia de la ecuación de estado las variaciones dp, dv, dT no serán independientes. En efecto, resolviendo [4.10] según cada una de las variables p, v, T será:

$$\left. \begin{aligned} p &= f_1(v, T) \\ v &= f_2(p, T) \\ T &= f_3(v, p) \end{aligned} \right\} \quad [4.11]$$

y por tanto, según el teorema fundamental de la diferenciación de una función de dos variables:

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T dv + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dT \quad [4.12]$$

$$dv = \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T dp \quad [4.13]$$

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_v dp + \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_p dv \quad [4.14]$$

Vemos, por tanto, que entre las variaciones de p, v y T de un sistema existen seis derivadas parciales relacionadas por las ecuaciones [4.12], [4.13] y [4.14]. Estas derivadas no son independientes entre sí; en efecto, diferenciando la expresión [4.10] resulta:

$$df = f'_p dp + f'_v dv + f'_T dT = 0 \quad [4.15]$$

en donde, para abreviar, f'_p representa la derivada parcial de la función f con respecto a p para v y T constantes; f'_v y f'_T tienen significados análogos.

Anulando sucesivamente dp, dv y dT , es decir, para transformaciones isobaras, isosteras e isotermas, respectivamente, resulta:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = -\frac{f'_T}{f'_v} \quad ; \quad \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p = -\frac{f'_v}{f'_T}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v = -\frac{f'_T}{f'_p} \quad ; \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = -\frac{f'_p}{f'_T}$$
[4.17]

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = -\frac{f'_v}{f'_p} \quad ; \quad \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = -\frac{f'_p}{f'_v}$$
[4.18]

Combinando estas relaciones resulta:

$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p = 1$	$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = 1$	[4.19]
$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = 1$	$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = -1$	

Es decir, entre las seis derivadas parciales existen cuatro relaciones funcionales, y por tanto, sólo dos de ellas son independientes, pudiéndose deducir de éstas las restantes. Estos resultados son de gran interés en termodinámica, ya que estas derivadas parciales están íntimamente ligadas con determinadas magnitudes físicas, como son el coeficiente de dilatación térmica, el coeficiente de compresibilidad y el coeficiente de aumento de presión con la temperatura.

La última de las ecuaciones [4.19] expresa el *teorema de reciprocidad*. Puede escribirse comenzando por cualquiera de las tres derivadas (o sus recíprocas) y permutando las variables en orden cíclico.

Geoméricamente la derivada $(\partial V/\partial T)_p$ representa la pendiente de una línea de presión constante en el plano V, T (fig. 4.6, a).

Una interpretación semejante tiene la expresión $(\partial V/\partial P)_T$ (fig. 4.6, b). Estas derivadas son en sí mismas propiedades termodinámicas intensivas, ya que tienen valores definidos para cualquier estado termodinámico.

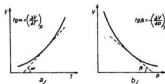


Fig. 4.6.—Significado geométrico de las derivadas parciales

4.8. Coeficientes de dilatación y compresibilidad.—Dividiendo [4.13] por v resulta la ecuación sin dimensiones:

$$\frac{dv}{v} = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dT + \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T dp \quad [4.20]$$

La expresión

$$\alpha = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial \ln v}{\partial T} \right)_p \quad [4.21]$$

que representa la variación relativa del volumen de un cuerpo a presión constante cuando su temperatura pasa de T a $T + dT$, se denomina *coeficiente de dilatación cúbica*, α .

Por otra parte, la expresión

$$k = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T = -\left(\frac{\partial \ln v}{\partial p} \right)_T \quad [4.22]$$

representa el cambio relativo de volumen con respecto al cambio de presión a temperatura constante y se denomina *coeficiente de compresibilidad isoterma*, k . Como para todos los fluidos, el volumen disminuye al aumentar la presión isotérmicamente, el signo menos de [4.22] le da a k carácter positivo.

Por analogía se define el *coeficiente de aumento de presión isostérico*, β , o *coeficiente piezotérmico a volumen constante*:

$$\beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \left(\frac{\partial \ln p}{\partial T} \right)_v \quad [4.23]$$

El coeficiente de dilatación α de todos los sólidos disminuye con la temperatura, anulándose en el cero absoluto. Ya veremos más adelante que este hecho constituye una confirmación del tercer principio de la termodinámica.

El coeficiente de compresibilidad isoterma, k , también disminuye con la temperatura, pero no llega a anularse en el cero absoluto. Este hecho indica que los sólidos se hacen más rígidos, y por tanto, menos compresibles a medida que la temperatura se reduce.

En virtud de la relación de reciprocidad [4.19] se deduce que entre los coeficientes α , β y k de un mismo cuerpo existe la relación:

$$\alpha = p k \beta \quad [4.24]$$

que permite determinar β cuando α y k , más fáciles de medir, son conocidos a la presión p .

Sustituyendo los valores de α y k en [4.20] resulta:

$$\frac{dv}{v} = \alpha dT - kdp \quad [4.25]$$

que puede considerarse como una verdadera ecuación de estado que relaciona los parámetros, p , v , T , con los coeficientes α y k .

En función de la densidad, ρ , teniendo en cuenta que $v = 1/\rho$, o sea $dv/v = -(d\rho/\rho)$ resulta:

$$\frac{d\rho}{\rho} = kdp - \alpha dT \quad [4.26]$$

Las ecuaciones [4.25] y [4.26] permiten calcular las variaciones de volumen específico o de densidad que tienen lugar cuando una sustancia experimenta variaciones diferenciales de T y p . Si se trata de un proceso finito de un sistema que evoluciona de la posición inicial (p_1, T_1) a la final (p_2, T_2), la relación entre los volúmenes correspondientes sería:

$$\frac{v_2}{v_1} = \exp \left\{ \int_{T_1}^{T_2} \alpha dT - \int_{p_1}^{p_2} kdp \right\} \quad [4.27]$$

Para muchos sólidos y líquidos los valores de α y k son tan pequeños que pueden considerarse como nulos; la ecuación [4.27] se reduce a $v_2 = v_1$, lo que equivale a admitir que la sustancia es incompresible. Debe destacarse que esto es una aproximación; ninguna sustancia es totalmente incompresible. En algunos problemas, tales como la determinación de la velocidad del sonido, es esencial conocer la compresibilidad de las sustancias.

Otra aproximación es suponer valores constantes de α y k :

$$\frac{v_2}{v_1} \simeq \exp [\alpha(T_2 - T_1) - k(p_2 - p_1)] \quad [4.28]$$

Si $[\alpha(T_2 - T_1) - k(p_2 - p_1)]$ es mucho menor que la unidad, cabe la aproximación:

$$\frac{v_2}{v_1} \simeq 1 + \alpha(T_2 - T_1) - k(p_2 - p_1) \quad [4.29]$$

4.9. Aplicación al cálculo del trabajo en sistemas sólidos o líquidos.—

Si se trata de calcular el trabajo realizado en la expansión o compresión de un sólido o líquido, en donde varían simultáneamente la presión y la temperatura, tendremos, para una transformación elemental, según [4.25]:

$$d'W = pdv = pv(\alpha dT - kdp) \quad [4.30]$$

Si la temperatura permanece constante y se busca en estas condiciones el trabajo de compresión, haciendo $dT = 0$ en [4.30] resulta:

$$d'W = -pvkdp$$

e integrando entre los límites p_1 y p_2 :

$$W = vk(p_1^2 - p_2^2)/2$$

ya que v y k pueden suponerse constantes si el intervalo de presiones no es excesivamente grande.

Del mismo modo si la presión permanece constante, $dp = 0$, y de [4.30] resulta, después de integrar:

$$W = p v \alpha (T_2 - T_1)$$

admitiendo que α y V son insensibles a variaciones pequeñas de T .

Por otra parte, de la definición de β , y teniendo en cuenta [4.24], se deduce que:

$$(\partial p / \partial T)_v = \beta p = \alpha / k$$

es decir, para un sólido o líquido resulta, dentro de un intervalo restringido de presiones y temperaturas:

$$dp_v = \alpha dT_v / k$$

y por tanto, integrando:

$$(p_2 - p_1)_v = \alpha (T_2 - T_1)_v / k$$

que nos mide el incremento de presión de un sistema condensado al aumentar su temperatura de T_1 a T_2 , permaneciendo constante su volumen (véase ejercicio 4).

EJERCICIOS

- Hágase una lista de propiedades físicas y clasifíquense en intensivas y extensivas.
- Exprésese el coeficiente de dilatación cúbica y el de compresibilidad en función de la densidad y sus derivadas parciales.
- La ecuación de Clausius es $p(v - b) = RT$. Calcúlese el coeficiente de dilatación cúbica y el de compresibilidad para una sustancia que obedezca esta ecuación.
- Calcúlese el incremento de presión que experimenta una masa dada de mercurio cuando se calienta a volumen constante de 0°C a 1°C ($\alpha = 18 \cdot 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, $k = 39 \cdot 10^{-2} \text{ atm}^{-1}$) a la presión atmosférica.
- ¿Qué presión es necesaria para evitar que un bloque de acero se dilate cuando su temperatura se eleva de 20°C a 30°C ? ($\alpha = 12 \cdot 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, $k = 0.063 \cdot 10^{-2} \text{ mm}^2/\text{kg}$.)
- Si el mercurio se calienta sin dejarle expandirse, ¿qué incremento de temperatura es necesario para producir un incremento de presión de 4.000 atmósferas? ($\alpha = 18 \cdot 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, $k = 39 \cdot 10^{-2} \text{ atm}^{-1}$).
- Demuéstrese la relación: $(\partial \alpha / \partial p)_v = -(\partial k / \partial T)_v$.
- Un gramo de vapor de agua a 100°C y una atmósfera se expande isotérmicamente hasta que su presión alcanza el valor de 0.5 atmósferas. Determinese el trabajo realizado por el vapor de agua.
- Cierta cantidad de gas perfecto se expande reversible e isotérmicamente a 300°K , triplicándose el volumen inicial y produciendo un trabajo de 1 Kwatt hora. ¿Cuántos moles realizan esta expansión?
- ¿Qué trabajo en joules realiza un litro de agua al congelarse bajo la presión atmosférica normal? Densidad del agua a 0°C : 0.99987 g/cm^3 ; densidad del hielo a 0°C : 0.91674 g/cm^3 .
- Una burbuja de jabón de radio r_1 y tensión superficial σ se expande a temperatura constante hasta alcanzar un radio r_2 . Calcúlese el trabajo total realizado, sabiendo que la presión inicial es de p_1 atmósferas (el proceso se supone reversible y el gas ideal). [R. $W = 4\pi r_1^2 p_1 \ln(r_2/r_1) - 8\pi\sigma(r_2^2 - r_1^2)$.]

5

PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINAMICA

5.1. Equivalencia entre el calor y el trabajo.—En una serie de experiencias clásicas, Rumford (1790), Davy (1799), Joule (1840) y Mayer (1842) demostraron la equivalencia entre el calor y el trabajo. En las primeras experiencias de Joule se determinaba el calor producido en la fricción de unas paletas giratorias sobre el agua de un calorímetro; el movimiento de las paletas se controlaba haciendo caer unas pesas de energía potencial conocida y el calor absorbido era medido por el incremento de temperatura del agua. Experiencias de mayor precisión pueden realizarse por métodos eléctricos a partir del calor cedido por efecto Joule, utilizando la pérdida PR de energía eléctrica de un conductor. En todos los casos se encuentra que *4'185 joules de trabajo irreversible producen el mismo efecto que el flujo calorífico de una caloría*. Esta constante, J , recibió el nombre de *equivalente mecánico de la caloría* y durante mucho tiempo se dedicaron grandes esfuerzos para su medida con gran precisión. Desde el momento que se evidenció que el calor y el trabajo no eran más que dos formas distintas de la energía, y, por tanto, susceptibles de medirse con la misma unidad, el equivalente mecánico dejó de tener un interés esencial para convertirse simplemente en el factor de conversión de dos unidades distintas. Realmente, las medidas del equivalente mecánico del calor deben interpretarse hoy como otras tantas medidas del calor específico del agua ($4'185 \text{ joules/g}^\circ\text{C}$). Cuando se adopta la misma unidad en la medida del calor y el trabajo, resulta $J = 1$, y las fórmulas termodinámicas se simplifican.

5.2. Energía interna.—En todas las experiencias destinadas a medir el equivalente mecánico del calor el calorímetro formaba siempre un sistema adiabático, tomando especiales precauciones para que la temperatura ambiente fuese lo más próxima posible a la del calorímetro. En estas condiciones el incremento de temperatura de la sustancia de trabajo depende exclusivamente de la energía suministrada y no de la forma en que ésta se facilita. El estado de la sustancia queda alterado. Podemos definir, pues, una función U , denominada *energía interna*, que dependa sólo del estado del sistema y cuyo valor quede especificado de modo que la variación sufrida por U , cuando el sistema pase adiabáticamente de un estado

inicial a otro estado final, sea igual al trabajo externo suministrado para que se realice dicho cambio:

$$-W = U_2 - U_1 \text{ (proceso adiabático)} \quad [5.1]$$

(el signo menos procede de la notación ya indicada que corresponde al trabajo realizado sobre el sistema).

De otra forma podríamos decir que el trabajo realizado sobre el sistema en un proceso adiabático se invierte exclusivamente en aumentar la energía interna del sistema.

5.3. Enunciado del primer principio de la termodinámica.—Sin embargo, los procesos reales difícilmente son adiabáticos. Si durante un determinado proceso parte de la energía cedida al sistema es transferida al medio que le rodea en virtud de una diferencia de temperaturas, energía que fue definida con el nombre de *calor*, la ecuación [5.1] dejará de cumplirse. El principio de conservación de la energía exige que si llamamos Q al calor cedido por el sistema se verificará entonces:

$$-W = U_2 - U_1 - Q \quad [5.2]$$

(el calor aparece con signo menos por ser calor cedido) o también:

$$Q - W = U_2 - U_1 \quad [5.3]$$

fórmula que define el *primer principio de la termodinámica* y que sirve también para definir termodinámicamente el calor.

La ecuación [5.3] representa una generalización considerable de la experiencia. Lo que Joule realmente hizo fue demostrar que cuando se realizaba trabajo sobre el sistema, éste experimentaba un cambio en su energía interna que podía reproducirse por la adición de una cantidad equivalente de calor. Según la ecuación [5.3] una variación de energía interna puede verificarse no sólo en estas dos formas, sino a partir de calor y trabajo en la proporción que deseamos (fig. 5.1). Podemos hacer una analogía que nos aclare las diferencias entre calor, trabajo y energía interna. Un embalse construido sobre un río se alimenta con el agua del cauce superior y cede parte del agua al cauce inferior. Naturalmente, el agua del embalse puede también aumentar gracias a la lluvia o puede disminuir por evaporación («lluvia negativa»), pero sería absurda la pregunta: ¿cuánta lluvia existe en el embalse?, de igual modo que carece de sentido hablar del «calor almacenado en un cuerpo». Sólo energía puede almacenarse. El embalse será nuestro sistema; el agua total que contiene, la energía interna; el agua de los ríos será el trabajo (positivo o negativo), y el agua de lluvia, el calor, que será negativo en la evaporación. Obsérvese también que, cual-

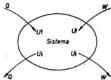


Fig. 5.1. — Todo sistema posee un caudal de energía interna que crece ($U \uparrow$) cuando recibe calor (Q) o trabajo (W) y disminuye ($U \downarrow$) al ceder Q o W .

quiera que sea el modo con que el agua ha llegado al embalse, a partir de ese momento es imposible distinguirla de la restante. No obstante, por dispositivos mecánicos, medidores de flujo, pluviómetros, etc., podríamos saber cuantitativamente cuál es la cantidad de agua que procede de los ríos y la que procede de la lluvia, del mismo modo que es posible medir en un proceso con independencia los balances de calor y trabajo que han tenido lugar. Un embalse «adiabático» sería aquel situado en un país imaginario sin lluvias ni evaporación.

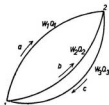


Fig. 5.2.—Primer principio de la termodinámica.

El calor y el trabajo no son propiedades del sistema, sino manifestaciones de los cambios que tienen lugar en el mismo, y deben considerarse como características del proceso.

Cuando la transformación considerada es infinitesimal, la expresión [5.3] debe escribirse en la forma:

$$\boxed{d'Q - d'W = dU} \quad [5.4]$$

indicando claramente que, aunque $d'Q$ y $d'W$ son diferenciales inexactas, la diferencia entre ambas es una diferencial exacta. Matemáticamente diríamos que $-d'W$ es un sumando integrante de $d'Q$ y que U es una función de punto.

También puede expresarse en la forma:

$$\oint (d'Q - d'W) = 0$$

y la integral cíclica indica que el sistema vuelve a su estado original.

Utilizando magnitudes específicas, es decir, dividiendo [5.4] por la masa o por el número de moles del sistema, el primer principio se expresaría en la forma:

$$\boxed{d'q - d'w = du}$$

Al mismo resultado se llega con el siguiente razonamiento. Sea un sistema que pasa del estado inicial 1 al estado final 2 (fig. 5.2) y sean W_1 y Q_1 los balances de trabajo y calor puestos en juego en dicha transformación siguiendo el camino a y W_2 y Q_2 los correspondientes según el camino b. Supongamos que se puede volver al estado inicial según una tercera transformación (camino c) que pone en juego el trabajo W_3 y al calor Q_3 .

En virtud del principio de la equivalencia aplicado a la transformación cerrada la 2 c1 se verifica:

$$W_3 + W_2 = Q_3 + Q_2 \quad [5.5]$$

y aplicado a la transformación 1b 2 c1:

$$W_3 + W_1 = Q_3 + Q_1 \quad [5.6]$$

Restando miembro a miembro estas dos ecuaciones:

$$W_2 - W_1 = Q_2 - Q_1 \quad [5.7]$$

o lo que es lo mismo:

$$Q_1 - W_1 = Q_2 - W_2 \quad [5.8]$$

es decir, mientras el calor y el trabajo son distintos para cada proceso, su diferencia (variación de energía interna) es independiente del camino seguido, siempre que coincidan los estados inicial y final. Este resultado es válido aunque el proceso sea irreversible.

Existe otro enunciado del primer principio de la termodinámica basado en la imposibilidad de obtener el movimiento perpetuo. Este principio puede enunciarse así:

Es imposible construir una máquina de funcionamiento periódico que produzca energía en forma de trabajo sin consumir una cantidad equivalente de energía (imposibilidad del móvil perpetuo de primera especie).

En efecto, si el sistema realiza un ciclo, $U_1 = U_2$, $Q = W$ y, por tanto, el calor total absorbido por el sistema es igual al trabajo realizado. De otro modo, si la transformación es abierta y no se suministra ningún tipo de energía $Q = 0$, y por tanto, $W = U_1 - U_2$, es decir, el trabajo suministrado W procede de la disminución de energía interna. Pero esta disminución no puede ser eterna, ya que el caudal de energía U es finito y a lo sumo disminuirá hasta agotarse. Así, por ejemplo, cuando el radio se desintegra emite energía y da lugar a una cadena de elementos radiactivos que termina con el elemento estable plomo. En consecuencia, el trabajo perpetuo gratuito es irrealizable. En la figura 5.3 se muestra el esquema de una de las más famosas proyectadas máquinas de movimiento perpetuo y que, como todas ellas, fracasó en su realización (*).

El primer principio de la termodinámica no puede demostrarse analíticamente, pero la evidencia experimental y la imposibilidad de construir el móvil perpetuo de primera especie confirma su validez y se acepta como una ley de la naturaleza —en inglés se enuncia con el nombre de *ley (first law)*— sin ningún tipo de restricción.

Desde el punto de vista microscópico, la energía interna de un sistema es la energía asociada con la configuración (energía potencial) y movimiento (energía cinética) de las moléculas, átomos y partículas subatómicas de que consta. Es una propiedad extensiva (sec. 4.5) y, como veremos en lecciones posteriores, viene determinada por magnitudes intensivas tales como la presión y la temperatura.



Fig. 5.3.—Al girar la rueda, las bolas de la derecha, de mayor brazo de palanca que las de la izquierda, darían lugar al movimiento continuo. Razonamiento falso, ya que la variación de energía potencial de las bolas descendentes es igual al de las ascendentes. El menor rozamiento sobre el eje impediría el movimiento.

(*) Realmente el nombre de «móvil perpetuo» es poco afortunado. Las máquinas capaces de producir un trabajo útil sin un consumo energético equivalente fueron denominadas «máquinas de movimiento perpetuo» cuando deberían llamarse «máquinas generadoras de trabajo perpetuo». La meta no es el movimiento continuo, sino el trabajo continuo. El movimiento continuo es posible en la naturaleza (por ejemplo, satélites, moléculas de un gas, etc.), y el primer principio no se opone a ello, sino a la producción de «trabajo perpetuo». Ya en 1775 la Academia Francesa de las Ciencias declaró que «en lo sucesivo» no aceptaría ningún proyecto de *motor perpetuo*.

En resumen, el primer principio de la termodinámica viene a enunciar el ya conocido principio de conservación de la energía en el universo: «La energía no puede ser creada ni destruida», principio que después del reconocimiento de la equivalencia entre la materia y la energía debe enunciarse del siguiente modo:

La cantidad de energía en el universo sólo puede cambiarse por un cambio equivalente en la cantidad de materia. La variación de energía ΔE se relaciona con la variación de masa Δm por la expresión $\Delta E = c^2 \Delta m$, en donde c es la velocidad de la luz.

5.4. Aplicaciones del primer principio de la termodinámica.—Desde el punto de vista físico, la energía interna de un cuerpo representa, como vimos en el párrafo anterior, un caudal energético que es susceptible de aumentar o disminuir, aportando o extrayendo al sistema calor o trabajo mecánico. Si el sistema se desplaza dentro de un campo potencial externo existirá, además de la energía interna U , una energía cinética E_c (del centro de masas) y una energía potencial (del centro de masas) E_p . La energía total E del sistema será la suma:

$$E = U + E_c + E_p$$

y la ecuación [5.3] puede generalizarse en la forma:

$$\boxed{E_2 - E_1 = Q - W} \quad [5.9]$$

para cualquier proceso finito, reversible o irreversible.

Si la transformación es únicamente de tipo mecánico ($Q = 0$), pasando de un estado inicial 1 a un estado final 2, resulta:

$$(E_2 + E_c) - (E_1 + E_c) = -W \quad [5.10]$$

Si la energía potencial permanece constante, como es el caso de un móvil que se desplaza por un plano horizontal, pasando de la velocidad v_1 a la v_2 , se verificará:

$$-W = (mv_2^2/2) - (mv_1^2/2) \quad [5.11]$$

principio de las fuerzas vivas que afirma que *el trabajo de las fuerzas exteriores aplicadas a un sistema se invierte en aumentar su energía cinética.*

En un sistema aislado, $Q = W = 0$, y por tanto, $E_1 = E_2 =$ constante. La energía total E del sistema permanece constante, aunque pueden existir transformaciones energéticas de unas formas en otras. Este es el *principio de conservación de la energía*, que se cumple en nuestro universo por ser un sistema aislado.

En el caso especial de dos sistemas aislados completamente de sus alrededores que puedan intercambiar calor entre sí, tendremos:

$$\Sigma(Q_i - W_i) = 0$$

Si $\Sigma W_i = 0$, será $\Sigma Q_i = 0$, es decir, el calor se «conserva». Esta es la base del *método de las mezclas* utilizado en calorimetría. Al alcanzar el

equilibrio térmico, el calor cedido por el cuerpo de mayor temperatura es igual al calor ganado por el cuerpo de menor temperatura.

5.5. Calores de reacción. Entalpía.—En una transformación a volumen constante de un sistema químico (fig. 5.4) se verifica:

$$W = \int_1^2 p dV = 0$$

y, por tanto, en virtud del primer principio, el balance calorífico de la transformación será:

$$Q_v = U_2 - U_1 = \Delta U \quad [5.12]$$

o en forma diferencial:

$$d'Q_v = dU \quad [5.13]$$

es decir, *el calor puesto en juego en un proceso a volumen constante es equivalente a la variación de energía interna*. Si se trata de una reacción química, U_2 representa la energía interna de los productos resultantes y U_1 la correspondiente a los productos reaccionantes. A veces el calor desprendido en una reacción química se considera positivo; para tener en cuenta este convenio, llamaremos $Q'_v = -Q_v$ al calor de reacción a volumen constante, o sea $Q'_v = U_1 - U_2$.

Al estipular la constancia del volumen fijamos una trayectoria particular, en cuyo caso Q_v (como U) se convierte en una función única de los límites del proceso.

Si la transformación se verifica a presión constante, desde el mismo estado inicial que en el caso anterior (fig. 5.4) hasta un estado final distinto 3:

$$W = \int_1^3 p dV = p (V_3 - V_1) \quad [5.14]$$

y por aplicación del primer principio:

$$Q_p = U_3 - U_1 + W = (U_3 + pV_3) - (U_1 + pV_1) \quad [5.15]$$

La función $U + pV$ se denomina *entalpía* o *calor total* de un cuerpo y se representa por H en honor de Helmholtz; por tanto:

$$Q_p = H_3 - H_1 = \Delta H \dots \quad [5.16]$$

y en forma diferencial:

$$d'Q_p = dH \quad [5.17]$$

es decir, *el balance calorífico de una reacción isobara viene dado por la variación de entalpía*. En una reacción química, H_1 representa la entalpía de los productos reaccionantes, y H_3 la correspondiente a los productos resultantes. Igualmente en una reacción a presión constante se llama a veces $Q'_p = -Q_p$ al calor de reacción isobaro; en este caso $Q'_p = H_1 - H_3$.

La especificación de la presión constante elimina todas, excepto una



Fig. 5.4. — Transformaciones 1-2 a volumen constante y 1-3 a presión constante

trayectoria, entre los estados extremos que son, por tanto, los únicos determinantes de Q_p (*).

La entalpía es de especial importancia en termodinámica, debido a que la mayoría de los procesos térmicos de interés tienen lugar a presión constante (a la presión atmosférica, por ejemplo).

En el cálculo ordinario de los efectos caloríficos resulta más conveniente utilizar tablas de valores de entalpías que tablas separadas de valores de U y V . La función H es, desde luego, fruto de una conveniencia, pero «tan conveniente» que en los problemas técnicos se utiliza este concepto más que el de la energía.

La entalpía, como la energía interna, es una función de estado que sólo depende del estado inicial y final de la transformación. En otras palabras, en las reacciones químicas llevadas a cabo a volumen o presión constante el balance calorífico (*calor de reacción*) depende exclusivamente de la naturaleza y condiciones de los productos iniciales y finales; por tanto, el resultado calorífico es el mismo si una sustancia determinada se forma en una etapa o en múltiples etapas. Esta es la ley de Hess de los procesos químicos.

Supongamos, por ejemplo, que nos interesa determinar el valor de ΔH_{14} para un proceso $1 \rightarrow 4$ (fig. 5.5) y no tenemos método experimental para ello. En cambio, conocemos el medio de calcular los valores ΔH_{12} , ΔH_{23} y ΔH_{34} que conectan el estado 1 con el 4 a través de los estados intermedios, 2 y 3. Según la ley de Hess:

$$\Delta H_{14} = \Delta H_{12} + \Delta H_{23} + \Delta H_{34}$$

Entre los valores Q_p y Q_v de un proceso químico (véase fig. 5.4) que se lleva a cabo a presión constante o a volumen constante existe la relación:

$$Q_p - Q_v = (H_2 - H_1) - (U_2 - U_1) = U_2 - U_1 + p(V_2 - V_1) \quad [5.18]$$

Si los estados finales 2 y 3 poseen la misma temperatura final, y los productos de la reacción son gaseosos, será $U_2 = U_3$ (sólo para gases ideales [sec. 6.2]) y resulta:

$$Q_p - Q_v = p(V_2 - V_1) = \Delta n RT \quad [5.19]$$

siendo Δn la variación del número de moles experimentada en la reacción. A la temperatura ambiente, $T \approx 288^\circ \text{K}$, esta diferencia es $2 \times 288 = 576$ cal/mol aproximadamente. En los casos en que intervienen sólidos, líquidos y gases el incremento de volumen de los sólidos o líquidos es despreciable y sólo hay que tener en cuenta el de los gases.

La ecuación [5.19] es muy importante en termoquímica, pues permite la determinación de Q_p a partir de Q_v , ya que por regla general las reacciones de combustión se realizan en bombas calorimétricas a volumen constante.

(*) La termodinámica no determina en ningún momento valores absolutos de H , ya que es incapaz de hallar valores absolutos de U . Realmente en los análisis térmicos sólo interesan ΔU y ΔH .

Como veremos en el capítulo 14, la magnitud entalpía juega un papel importante en aquellos procesos en que la materia cruza los límites del sistema.

5.6. Variación del calor de reacción con la temperatura: fórmulas de Kirchhoff.—De acuerdo con la definición de capacidad calorífica, en un proceso a volumen constante, y teniendo en cuenta [5.13], resulta:

$$C_v = \left(\frac{d'Q}{dT} \right)_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \quad [5.20] (*)$$

Igualmente en un proceso a presión constante según [5.16]:

$$C_p = \left(\frac{d'Q}{dT} \right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad [5.21]$$

En una reacción química $Q'_v = U_2 - U_1$ y $Q'_p = H_2 - H_1$, en donde el subíndice 1 se refiere a los productos iniciales y el 2 a los finales. Por tanto:

$$\begin{aligned} \frac{\partial Q_v}{\partial T} &= \left(\frac{\partial U_2}{\partial T} \right)_v - \left(\frac{\partial U_1}{\partial T} \right)_v = C_{v,2} - C_{v,1} = \Delta C_v \\ \frac{\partial Q_p}{\partial T} &= \left(\frac{\partial H_2}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial H_1}{\partial T} \right)_p = C_{p,2} - C_{p,1} = \Delta C_p \end{aligned} \quad [5.22]$$

fórmulas de Kirchhoff que nos dicen que la *variación del calor de reacción con la temperatura viene medida por el incremento de capacidad calorífica que tiene lugar en la reacción química.*

Utilizando estas ecuaciones podemos determinar la forma en que el calor de reacción varía con la temperatura, siempre que conozcamos los calores molares de las sustancias que intervienen en la reacción y su función de variación con la temperatura. Conocido entonces el calor de reacción Q_1 a la temperatura T_1 , el valor correspondiente a la temperatura T_2 será:

$$Q_2 = Q_1 + \int_1^2 \Delta C \, dT \quad [5.23]$$

ecuación válida a presión o a volumen constante, ΔC representa la suma de las capacidades caloríficas de los productos resultantes, disminuida en la correspondiente a los productos iniciales.

(*) Esto nos confirma que el nombre de capacidad calorífica es poco feliz, ya que parece implicar que C , está asociado a una magnitud calorífica, cuando realmente deriva de una propiedad del sistema como es la energía interna. Los cambios de temperatura no proceden necesariamente de una transferencia de calor, pues el trabajo puede dar también lugar a una variación térmica.

En el caso de una sustancia que se disuelve en otra a presión constante sin reacción química, el valor de Q_p o *calor integral de disolución* depende del número de moles de la sustancia (n_1) y del disolvente (n_2), o sea:

$$d'Q_p = \left(\frac{\partial'Q_p}{\partial n_1} \right)_{n_2} dn_1 + \left(\frac{\partial'Q_p}{\partial n_2} \right)_{n_1} dn_2$$

en donde

$$\left(\frac{\partial'Q_p}{\partial n_1} \right)_{n_2} \text{ y } \left(\frac{\partial'Q_p}{\partial n_2} \right)_{n_1}$$

representan, respectivamente, los *calores diferenciales de disolución del soluto y del disolvente*. El primero significa la variación del calor de disolución que se produce cuando se añade un mol de soluto ($dn_1 = 1$ mol) a una disolución tan grande que su adición no supone cambio apreciable en la concentración de la disolución ($n_2 = \text{constante}$). Igualmente el segundo representa el cambio producido en Q_p cuando se añade un mol de disolvente ($dn_2 = 1$ mol) en las mismas condiciones especificadas ($n_1 = \text{constante}$). Usualmente el calor integral de disolución se expresa por mol de soluto disuelto en una masa infinita de disolvente (*disolución infinita*).

5.7. Expresión matemática del primer principio de la termodinámica. — Al ser la energía interna una función de estado dependerá de las coordenadas termodinámicas necesarias para definir el estado del sistema. Si p , V y T son las coordenadas del estado inicial y $p + dp$, $V + dV$ y $T + dT$ las del estado final, correspondientes a una variación elemental, como estas coordenadas vienen relacionadas por la ecuación de estado, la energía interna de un cuerpo puede expresarse en función de un par cualquiera de las variables p , V y T .

Llamando x e y a dos cualesquiera de estas variables resulta:

$$dU = (\partial U / \partial x), dx + (\partial U / \partial y), dy \quad [5.24]$$

y por ser dU una diferencial exacta se cumplirá, según la regla de Schwarz:

$$\frac{\partial^2 U}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 U}{\partial y \partial x} \quad [5.25]$$

Por otra parte, tanto el calor como el trabajo puestos en juego en la evolución de 1 a 2 no son expresiones diferenciales exactas, sino que dependen del camino, pudiendo escribirse:

$$\left. \begin{aligned} d'Q &= A dx + B dy \\ d'W &= C dx + D dy \end{aligned} \right\}$$

en donde A , B , C y D son funciones de x e y . Por tanto:

$$dU = d'Q - d'W = M(x, y) dx + N(x, y) dy \quad [5.26]$$

siendo $M = A - C$ y $N = B - D$ dos funciones desconocidas de las variables x , y . Comparando [5.24] y [5.26] resulta:

$$M(x, y) = \partial U / \partial x \quad N(x, y) = \partial U / \partial y$$

y la condición necesaria para que U sea diferencial exacta será:

$$\partial M / \partial y = \partial N / \partial x \quad [5.27]$$

expresión matemática del primer principio de la termodinámica, que traduce el hecho de que la variación de energía interna sea independiente del camino seguido.

5.8. Aplicación a sistemas no químicos.—Los sistemas utilizados en nuestros razonamientos hasta ahora han sido sistemas químicos, es decir, sistemas de masa constante que ejercen sobre los alrededores una presión uniforme en ausencia de efectos superficiales, gravitatorios, eléctricos y magnéticos. En estos sistemas el primer principio en su forma diferencial toma la forma:

$$d'Q = dU + p dV \quad [5.28]$$

Para otros sistemas termodinámicos el primer principio tomará una forma distinta que dependerá de la expresión del trabajo en cada caso. Así, teniendo en cuenta la tabla 4.1, resulta:

	Primer principio
Alargamiento de un muelle	$d'Q = dU - f dx$
Torsión de un alambre	$d'Q = dU - \mu d\theta$
Película superficial	$d'Q = dU - \sigma dA$
Pila eléctrica	$d'Q = dU - \epsilon dq$
Sistema magnético	$d'Q = dU - \mu_0 H V dM$

Si el sistema es más complejo, porque en él intervienen dos o más procesos distintos, el trabajo total estará dado por una serie de términos de la forma $Y_i dX_i$, $Y_j dX_j$, etc., en los cuales Y_1, Y_2 , etc., representan las variables intensivas (como p, f, σ, ϵ y H) y X_1, X_2 , etc., las variables extensivas asociadas (como V, l, S, q y M). Así, por ejemplo, en las pilas eléctricas que originan un desprendimiento de gases en las reacciones del electrólito existe trabajo eléctrico y de expansión y el primer principio toma la forma:

$$d'Q = dU + p dV - \epsilon dq \quad [5.29]$$

En general, para cualquier sistema el principio se expresará del modo siguiente:

$$d'Q = dU + \sum Y_i dX_i \quad [5.30]$$

o bien en forma finita:

$$Q = U_2 - U_1 + \sum \int Y_i dX_i \quad [5.31]$$

De igual modo, la entalpía de un alambre elástico de longitud l , sometido a la fuerza deformadora F , sería $H = U - Fl$; para un sistema eléctrico $H = U - \epsilon q$, y para la superficie de un líquido, $H = U - \sigma S$. En general, para un sistema cualquiera:

$$H = U + \sum Y_i X_i \quad ; \quad dH = d'Q + \sum X_i dY_i \quad [5.32]$$

5.9. Coeficientes calorimétricos de un sistema homogéneo.—Supongamos un mol de un sistema homogéneo en las condiciones iniciales fijadas por las variables p y T que experimenta una transformación reversible AB con el estado final definido por $p + dp$, $T + dT$ (fig. 5.6). Consideremos un punto intermedio, N , de igual presión que el punto inicial, A , y de igual temperatura que el punto final, B . Si el sistema recorre el camino ANB será:

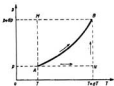


Fig. 5.6.—Transformación reversible definida por la presión y la temperatura.

$$d'Q_{AN} = C_p dT \quad [5.33]$$

$$d'Q_{NB} = h dp \quad [5.34]$$

siendo $h = d'Q/dp$ el calor latente de compresión isoterma; $d'Q_{NB}$ representa la cantidad de calor que se ha de suministrar para que el fluido no varíe de temperatura durante la compresión. En total:

$$d'Q_{ANB} = C_p dT + h dp \quad [5.35]$$

Si el sistema recorre el camino AB es necesario tener en cuenta la variación de C_p con la presión y la de h con la temperatura, o sea:

$$d'Q_{AB} = \left(C_p + \frac{\partial C_p}{\partial p} dp \right) dT + \left(h + \frac{\partial h}{\partial T} dT \right) dp$$

despreciando los términos

$$\frac{\partial C_p}{\partial p} dp dT \quad \text{y} \quad \frac{\partial h}{\partial T} dT dp$$

por ser infinitésimos de segundo orden, resulta que $d'Q_{ANB} = d'Q_{AB}$. Por ello, para determinar el balance calorífico del fluido en el proceso infinitesimal AB en función de las variables p y T , basta aplicar la ecuación [5.35], lo que equivale a sustituir AB por el proceso ANB .

Tomando como variables (v, T) y (p, v) se encuentran, respectivamente, otras dos expresiones para el calor:

$$d'Q = C_v dT + l dv \quad [5.36]$$

$$d'Q = \lambda dv + \mu dp \quad [5.37]$$

lo que supone la introducción de otros cuatro coeficientes calorimétricos; C_v es ya conocido; l se llama calor latente de dilatación; λ es el calor de dilatación isobárico, y μ , el calor de compresión isostérica. C_p y h son funciones de T y p ; C_v y l son funciones de T y v ; y λ y μ son funciones de p y v . No obstante, estos coeficientes no son independientes entre sí y todos ellos pueden deducirse en función de C_p y C_v . En efecto, las ecuaciones [5.35], [5.36] y [5.37] pueden escribirse así:

$$d'Q = C_p dT + h \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dT + h \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T dv \quad [5.38]$$

$$d'Q = C_v dT + l \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dT + l \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T dp \quad [5.39]$$

$$d'Q = \lambda dv + \mu \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T dv + \mu \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dT \quad [5.40]$$

Estas tres expresiones son equivalentes por referirse todas ellas a una misma transformación elemental reversible (realmente difieren en un infinitésimo de segundo orden). Por tanto, igualando [5.38] con [5.36], [5.39] con [5.35] y [5.40] con [5.36], resulta al identificar los coeficientes:

$$C_v = C_p + h \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \quad \text{o sea} \quad h = -(C_p - C_v) \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_v \quad [5.41]$$

$$C_p = C_v + l \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \quad \text{o sea} \quad l = (C_p - C_v) \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_p \quad [5.42]$$

$$C_v = \mu \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \quad \text{o sea} \quad \mu = C_v \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_v \quad [5.43]$$

$$l = \lambda + \mu \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T \quad \text{o sea} \quad \lambda = C_p \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_p \quad [5.44]$$

expresiones que utilizaremos repetidamente a lo largo del texto.

5.10. Calor específico de una transformación elemental.—Sea AC un proceso reversible elemental experimentado por un sistema homogéneo con variaciones de volumen y de presión dv y dp , respectivamente (fig. 5.7). Imaginemos otro proceso que conecte los mismos estados inicial y final, pero pasando por un punto intermedio B tal que en una primera etapa el proceso sea isobárico con una variación de temperatura dT_1 y en la segunda isotérmico con la variación de temperatura dT_2 . La variación total de temperatura dT en el proceso AC será $dT = dT_1 + dT_2$.

De acuerdo con el primer principio de la termodinámica aplicada al proceso ABC la variación de energía interna experimentada por el fluido será:

$$dU_{ABC} = c_p dT_1 + c_v dT_2 - p_A dv \quad [5.45]$$

Si el fluido pasa directamente de *A* a *C*, teniendo en cuenta que el área comprendida dentro del triángulo curvilíneo *ABC* vale aproximadamente $dvdp/2$ y por tanto es una diferencial de segundo orden que puede rechazarse, resulta:

$$\begin{aligned} du_{AC} &= c dT - (p_A dv - dvdp/2) \simeq \\ &\simeq c(dT_1 + dT_2) - p_A dv \quad [5.46] \end{aligned}$$

siendo *c* el calor específico a lo largo de la transformación *AC*, cuyo valor deseamos determinar.

Por ser la variación de energía interna la misma, cualquiera que sea el camino seguido, igualando [5.45] y [5.46] resulta:

$$c = \frac{c_p dT_1 + c_v dT_2}{dT_1 + dT_2} \quad [5.47]$$

Fig. 5.7. — Calor específico de una transformación elemental.

Recordando las definiciones de α , β y k , así como [4.24], y llamando p' a dp/dv , resulta:

$$dT_1 = \frac{dv}{\alpha v} \quad dT_2 = \frac{dp}{\beta p} = \frac{kp' dv}{\alpha} \quad [5.48]$$

valores que, sustituidos en [5.47], nos dan después de simplificar:

$$c = \frac{c_p + c_v k v p'}{1 + k v p'} \quad [5.49]$$

5.11. Transformaciones politrópicas.—De la ecuación [5.49] resulta despejando p' :

$$p' = - \frac{1}{k v} \frac{c_p - c}{c_v - c} \quad [5.50]$$

Si se conoce la función $c = f(v)$, la expresión anterior es una ecuación diferencial que permite calcular la relación $p = f(v)$, es decir, determinar la transformación realizada. Por tanto, una transformación puede definirse por la función $c = f(v)$ (algo semejante a lo que se hace en mecánica al definir los movimientos en función de las aceleraciones) o mejor por el llamado *índice de politropía*:

$$\boxed{n = \frac{c_p - c}{c_v - c}} \quad [5.51]$$

En los casos que $n =$ constante, lo que implica que c_p , c_v y c son constantes (*transformaciones politrópicas*), este índice permite clasificar las

diversas transformaciones. En efecto, teniendo en cuenta [5.50] y [5.51] resulta:

$$p' = -\frac{n}{kv} \quad ; \quad c = \frac{c_p - nc_v}{1 - n} \quad [5.52]$$

La segunda de las ecuaciones [5.52] nos dice que c es negativo para $\gamma > n > 1$, siendo $\gamma = c_p/c_v$; este calor específico negativo indica que el sistema cede calor aunque la temperatura aumente o que absorbe calor aunque la temperatura disminuya. Tal ocurre con el calor específico del vapor de agua a lo largo de la curva de saturación a 100° C.

En la tabla 5.1 se indican las características particulares de algunos procesos politrópicos en gases ideales.

Para los gases ideales ($k = 1/\rho$), la primera de las [5.52] toma la forma:

$$p' = \frac{dp}{dv} = -\frac{np}{v}$$

ecuación que integrada nos da:

$$\ln(p/p_0) = n \ln(v_0/v)$$

y por tanto:

$$pv^n = p_0v_0^n \quad [5.53]$$

TABLA 5.1

Procesos politrópicos en gases ideales

Proceso	Índice de politropía, n	Calor específico	$\frac{dp}{dv}$
$V = \text{Cte}$	∞	c_v	∞
$P = \text{Cte}$	0	c_p	0
$T = \text{Cte}$	1	∞	$-p/v$
$Q = 0$	γ	0	$-\gamma p/v$
Politrópico	$-\infty$ a $+\infty$	$\frac{c_p - nc_v}{1 - n}$	$-np/v$

ecuación generalizada de Poisson, en la que sustituyendo los valores $n = 0$, $n = 1$, $n = \pm \infty$, $n = \gamma$, resultan las ecuaciones correspondientes a las transformaciones isobaras, isotermas, isosteras y adiabáticas de un gas perfecto, respectivamente.

De [5.53] resulta: $\ln p + n \ln v = \text{constante}$

que nos dice que una transformación gaseosa sólo puede considerarse politrópica con $n = \text{constante}$ cuando al representar $\ln p$ en función de $\ln v$, resulte una línea recta. La pendiente de esta recta cambiada de signo da el valor de n .

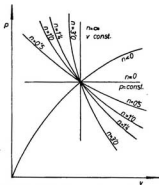


Fig. 5.8.—Evoluciones politrópicas de un gas

En diagrama p - V la ecuación [5.53] corresponde a una familia de hipérbolas que giran alrededor del punto considerado al asignar valores particulares a n desde 0 a ∞ , es decir, para los infinitos caminos de evolución que puede seguir un gas. En la figura 5.8 se han representado algunos de estos procesos politrópicos, así denominados porque describen una variedad de evoluciones que no son isotermas ni adiabáticas. Obsérvese que para $n < 0$, $p' > 0$ y la curva es creciente. El estudio de los procesos politrópicos tiene interés en las aplicaciones técnicas (refrigeración, compresión, etc.), ya que permite, por ejemplo, con valores de n distintos a γ interpretar los cambios reales que tienen lugar en un proceso casi, pero no totalmente, adiabático.

distintos a γ interpretar los cambios reales que tienen lugar en un proceso casi, pero no totalmente, adiabático.

EJERCICIOS

1. Calcúlese la variación de energía interna que tiene lugar cuando calentamos un kilogramo de hielo de 0°C a 4°C a la presión normal. Densidad del hielo: 0.917 g/cm^3 (a 0°C). Calor de fusión del hielo: 80 cal/g . ($\Delta U = 84000 \text{ cal}$).

2. La entalpía específica de una sustancia viene dada por la ecuación:

$$h = \alpha T + \beta T^2 + \gamma/T + \delta$$

siendo α , β , γ y δ constantes. Calcúlese el calor específico de esta sustancia a presión constante. ($R \cdot c = \alpha + 2\beta T - \gamma/T^2$.)

3. Un litro de aire se calienta a la presión atmosférica isobáricamente hasta duplicar su volumen. Dedúzcase la variación de energía interna y el rendimiento de la transformación. Se supone que el gas es perfecto y $\gamma = C_p/C_v = 1.4$. ($R \cdot \Delta U = 2.5 \text{ at} \cdot \text{lit}$, $\eta = 28.7\%$.)

4. Se tiene una mezcla de dos moles de hidrógeno y un mol de oxígeno a 0°C y presión atmosférica normal. Se hace saltar la chispa eléctrica y se vuelve a las condiciones iniciales de temperatura y de presión. Calcúlese la variación de energía interna en joules y en calorías (calor de formación del agua: 69 Kcal/mol). ($R \cdot U_1 - U_2 = -570.000 \text{ J} = -136.400 \text{ cal}$.)

5. Demuéstrese que ningún ciclo termodinámico con un balance de trabajo externo distinto de cero puede ser totalmente isobárico, isostérico o adiabático.

6. La capacidad calorífica del nitrógeno a la presión atmosférica normal viene dada por la ecuación:

$$C_p = 6'815 + 3'17 \cdot 10^{-4} t + 5'3 \cdot 10^{-7} t^2 \text{ cal/mol}$$

siendo t la temperatura en grados centígrados. Hállese el valor medio de C_p entre 0° y 1.000° C.

7. Una máquina realiza un ciclo triangular cuyos vértices en el plano (p, V) son $A(1, 1)$, $B(1, 2)$ y $C(2, 1)$, expresándose la presión en atmósferas y el volumen en litros. Determinese el rendimiento de este ciclo, admitiendo que la sustancia que lo recorre es un gas ideal diatómico.

8. Un gas perfecto se comprime politrópicamente desde el estado inicial $p_1 = 1$ atm. $V_1 = 9$ lt. al estado final $p_2 = 3$ atm. $V_2 = 4$ lt. Determinese en joules el trabajo realizado.

9. Calcúlese el calor de combustión molar del benceno a presión constante y 25° C., sabiendo que a volumen constante e igual temperatura vale -780 Kcal.

10. Dedúzcase el calor específico C_v relativo a una transformación AB cualquiera en función de C_p y C_v estando los puntos $A(p, v)$ y $B(p + dp, v + dv)$ infinitamente próximos. Discútase el resultado.

$$\left(R, C_v = \frac{pC_p dv + vC_p dp}{pdv + vdp} \right)$$

11. ¿Cuánto vale en cal/cm³ el calor latente de dilatación de un gas perfecto bajo una presión de 690 mm. Hg? ($R, l = 0'022$ cal/cm³.)

12. Calcúlese la variación de energía interna que tiene lugar cuando 1 g. de agua pasa del estado hielo a 0° C al estado vapor a 100° C a la presión atmosférica normal. ($L_v = 80$ cal/g., $L_s = 540$ cal/g., $\rho_v = 0'0006$ g/cm³). ($R, u_2 - u_1 \approx 2860$ Julios.)

13. Representese en un diagrama ($\log p, \log v$) los procesos isobaro, isostero, isotermo y adiabático de un gas ideal.

14. Representese gráficamente el calor específico c en función del índice de politropía n , según la ecuación [5.52], e intérpretese el resultado.

6.1. Leyes de los gases ideales. — Las leyes que rigen el comportamiento de los gases son particularmente simples cuando su presión es muy débil y su temperatura muy elevada, es decir, cuando su densidad es mucho menor que la del correspondiente líquido o sólido. Estas leyes,

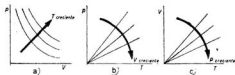


Fig. 6.1.—Proyecciones en los planos p - V , p - T y V - T de la superficie de estado de un gas ideal.

obedecidas por los gases en el límite de baja densidad, se denominan *leyes de los gases ideales*. Recordemos brevemente cada una de estas leyes:

a) *Ley de Boyle-Mariotte.*—Si una determinada masa de gas se comprime o dilata a temperatura constante, el producto de la presión por el volumen permanece constante:

$$p \cdot V = \text{const.} \quad [6.1]$$

ecuación que en forma diferencial puede escribirse:

$$d(pV) = 0 \quad \text{o sea,} \quad p dV + V dp = 0$$

Gráficamente, en un diagrama p - V , la ley de Boyle viene representada por una hipérbola equilátera (fig. 6.1, a), distinta para cada temperatura. También puede utilizarse una representación logarítmica, en cuyo caso a cada temperatura corresponde una línea recta de pendiente -45° .

b) *Leyes de Gay-Lussac:*

1.º Si la presión permanece constante, el volumen de una determinada masa de gas es directamente proporcional a la temperatura (fig. 6.1, c):

$$V = V_0(1 + \bar{\alpha}t) \quad [6.2]$$

2.º A volumen constante, la presión de una determinada masa de gas es directamente proporcional a la temperatura (fig. 6.1, b):

$$p = p_0(1 + \bar{\beta}t) \quad [6.3]$$

V_0 y p_0 representan, respectivamente, el volumen y la presión del gas a 0°C , y t es la temperatura en $^\circ\text{C}$; $\bar{\alpha}$ y $\bar{\beta}$ son los coeficientes de dilatación y piezotérmico medios, respectivamente, y todas las medidas experimentales demuestran que para un gas ideal se cumple $\bar{\alpha} = \bar{\beta} = 1/273.15$, independientemente de la naturaleza del gas y del intervalo de temperatura considerado (*).

c) *Ecuación de estado del gas ideal.*—Para especificar el estado de un sistema es necesario conocer los valores de una serie de variables, tales como la presión, el volumen, la temperatura y el número de moles de cada sustancia presente. Estas magnitudes se conocen como *variables de estado*. Una *ecuación de estado* es aquella que define un estado particular de la materia mediante una relación de las variables mencionadas, p , V , T y n en la forma $f(p, V, T, n) = 0$. Como el volumen (para las demás condiciones invariables) es directamente proporcional al número de moles, es conveniente expresar la ecuación de estado en función del volumen molar, v , en la forma $f(p, v, T) = 0$.

Combinando las leyes de Boyle-Mariotte y Gay-Lussac se obtiene fácilmente para un mol que evolucione del estado ($p_0v_0T_0$) al estado ($p-v-T$) según dos procesos consecutivos, uno a presión constante y otro a temperatura constante, el resultado:

$$pv = p_0v_0(1 + \bar{\alpha}t) \quad [6.4]$$

Llamando T a la suma:

$$T = (1/\bar{\alpha}) + t = 273.15 + t$$

que para $t = 0$ se convierte en $T_0 = 1/\bar{\alpha} = 273.15^\circ\text{C}$, resulta sustituyendo en [6.4]:

$$pv/T = p_0v_0/T_0 \quad [6.5]$$

(*) Obsérvese que, de acuerdo con las leyes de Gay-Lussac, los valores verdaderos de α y β dependen de la temperatura, ya que

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{V\bar{\alpha}}{V} = \frac{\bar{\alpha}}{1 + \bar{\alpha}t} \quad \beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \frac{p\bar{\beta}}{p} = \frac{\bar{\beta}}{1 + \bar{\beta}t}$$

Para $t = 0$, $\alpha = \bar{\alpha}$ y $\beta = \bar{\beta}$.

T es la temperatura absoluta definida en la sección 2.4 y se mide en grados kelvin o grados K, de igual valor que los de la escala centigrada, salvo la posición del cero:

$$T (^{\circ}\text{K}) = t (^{\circ}\text{C}) + 273.15$$

Ninguna temperatura por debajo de 0°K es posible, ya que un valor negativo de T requeriría un valor negativo de pV . De ello deriva el nombre de escala absoluta y el 0°K es considerado como el *cero absoluto de temperaturas*.

Si $p_0 = 1 \text{ atm}$ y $T = T_0 = 273.15^{\circ}\text{K}$, v_0 representa el *volumen normal*, que vale $22.415 \text{ m}^3/\text{Kmol}$ para todos los gases (*ley de Avogadro*). Por tanto, el cociente $p_0 v_0 / T_0$ es una constante universal, R , que en el sistema Giorgi vale $8.315 \cdot 10^7 \text{ joules/Kmol} \cdot \text{K}$.

Otros valores de R en distintas unidades son:

$$R = 8.315 \cdot 10^7 \text{ erg/mol} \cdot \text{K} = 8.21 \cdot 10^{-3} \text{ lt} \cdot \text{atm/mol} \cdot \text{K} = 1.987 \text{ cal/mol} \cdot \text{K} \approx 2 \text{ cal/mol} \cdot \text{K}$$

Para un volumen cualquiera V de un gas, $v = V/n$, siendo n el número de moles, y por tanto:

$$pV = nRT \quad [6.6]$$

ecuación de estado de un gas ideal.

La ecuación [6.6] y, por consiguiente, el valor de R , pueden deducirse también experimentalmente a partir de datos tomados con gases reales.

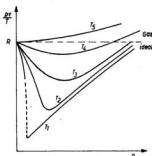


Fig. 6.2.—A bajas presiones el cociente pV/T se mantiene constante para todos los gases y para todas las temperaturas.

Como estos gases sólo se comportan como ideales a presiones próximas a cero, es necesario tomar datos a presiones finitas y extrapolarlos al estado de presión nula. En ordenadas representamos los cocientes pV/T correspondientes a una serie de medidas experimentales de los valores p , v y T de un mol de un gas en función de p como abscisas (fig. 6.2). Naturalmente, si el gas fuera ideal la representación gráfica sería una línea recta paralela al eje de las presiones; sin embargo, para cualquier gas real el resultado es, como indica la figura, distinto para cada temperatura; pero cuando la presión tiende a cero, todas las curvas convergen en un punto que es el mismo para todos los

gases y que en unidades Giorgi vale: $R = p_0 v_0 / T_0 = 8.31 \cdot 10^7 \text{ J/Kmol} \cdot \text{K}$.

Teniendo en cuenta que el número de moles es igual a N/N_A , siendo N el número total de moléculas y N_A el número de Avogadro (número de moléculas/mol), resulta:

$$pV = NRT/N_A$$

Llamando $k =$ constante universal de Boltzmann al cociente R/N_A , de valor $k = 1.38 \cdot 10^{-23}$ joules/grado, la ecuación de estado de los gases ideales puede expresarse también en la forma:

$$pV = NkT = N/\beta \quad (6.7)$$

en donde $\beta = 1/kT$ juega un importante papel en la mecánica estadística (sec. 26.6).

d) *Ley de Dalton*.—Si tenemos una mezcla de gases ideales inertes a la temperatura T , presión p y volumen V y llamamos n_1 al número de moles de la especie 1, n_2 al de la especie 2, etc., la ecuación de estado [6.6] podrá aplicarse al conjunto:

$$pV = (n_1 + n_2 + \dots) RT = \sum n_i RT$$

ya que hemos admitido que entre los distintos gases no existe ninguna reacción química. La ecuación anterior puede escribirse en la forma:

$$p = \frac{n_1 RT}{V} + \frac{n_2 RT}{V} + \dots = \sum \frac{n_i RT}{V} \quad (6.8)$$

Cada uno de los términos del segundo miembro representa la presión que el gas correspondiente ejercería si estuviera separadamente ocupando el volumen total de la mezcla y se denomina *presión parcial*.

Por tanto:

$$p = p_1 + p_2 + \dots = \sum p_i \quad (6.9)$$

expresión de la *ley de Dalton*: en una mezcla de gases, entre los que no existe actividad química alguna, la *presión total es igual a la suma de las presiones parciales que cada gas ejercería si estuviera por sí solo ocupando el volumen total de la mezcla*.

Dividiendo entre sí las ecuaciones

$$\begin{aligned} p_i V &= n_i RT \quad (\text{para el gas } i) \\ pV &= \sum n_i RT \quad (\text{para la mezcla}) \end{aligned}$$

resulta:

$$p_i/p = n_i/\sum n_i = x_i$$

Esta fracción entre el número de moles del gas i y el número total de moles se denomina *fracción molar* del gas i y la representaremos en adelante por x_i .

Consecuencia inmediata es la relación:

$$p_i = px_i \quad (6.10)$$

que tendremos ocasión de utilizar.

Indudablemente, la *suma de las fracciones molares de todos los gases de una mezcla es igual a la unidad*:

$$\sum x_i = x_1 + x_2 + \dots = \frac{n_1}{\sum n_i} + \frac{n_2}{\sum n_i} + \dots = \frac{\sum n_i}{\sum n_i} = 1$$

6.2. **Ley de Joule.**—El hecho de que la energía interna de los gases reales permanezca aproximadamente constante, si su temperatura se mantiene invariable, fue observado por Joule por vez primera en 1845. El

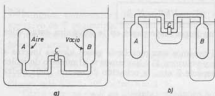


Fig. 6.3.—Aparato de Joule

aparatillo utilizado viene esquematizado en la figura 6.3, a). Dos vasijas, A y B, sumergidas en un baño calorimétrico de agua, están conectadas mediante un tubo con una válvula de paso, C. El recipiente A se llenó con aire a alta presión y en el B se hizo el vacío. Midió la temperatura inicial del agua y luego abrió la llave de paso permitiendo que el gas se expandiera hasta igualarse las presiones en los dos recipientes. Después de agitar el agua del calorímetro se midió de nuevo la temperatura y observó que ésta no había cambiado.

Para analizar más exactamente la experiencia, el aparato se invirtió como indica la figura 6.3, b). Las vasijas A y B se situaron en baños separados, así como el tubo de comunicación y llave de paso. Al abrir en estas condiciones la llave de paso se observó que la temperatura de A descendía, mientras que la de B aumentaba y la de C permanecía constante. En la primera experiencia el calor perdido por A se compensa con el calor ganado por B. Esto es debido a que mientras se está realizando la expansión el gas que queda en A realiza trabajo sobre el gas que ya ha penetrado en B, pero la experiencia, desde el punto de vista termodinámico, puede estudiarse globalmente con un balance nulo de trabajo, ya que el trabajo lo realiza una parte del sistema contra otra parte del mismo (trabajo interno).

Podemos razonar de la siguiente manera. El balance calorífico y el balance de trabajo son nulos en la experiencia: $d'Q = 0$, $d'W = 0$. Por tanto, de acuerdo con el primer principio, $dU = 0$, $U_1 = U_2$, es decir, *la energía interna del gas permanece constante*. Como la presión y el volumen específico del aire han variado, mientras que su temperatura permanecía constante, se llega a la conclusión de que *para cualquier gas la energía interna depende sólo de la temperatura*. Hoy día sabemos que si las temperaturas se miden con alta precisión se observa una diferencia entre el estado inicial y final, diferencia que disminuye cuando el gas se encuentra inicialmente a baja presión, es decir, en las condiciones próximas a un gas ideal. Por tanto, para cualquier gas real a presiones próximas a cero:

$$U = f(T)$$

[6.11]

ecuación conocida como la *ley de Joule*, que sólo cumplen exactamente los

gases ideales y que dice que *la energía interna de un gas ideal es una función única de su temperatura*; en consecuencia:

$$(\partial U / \partial v)_T = 0 \quad (\partial U / \partial p)_T = 0 \quad [6.12]$$

Por tanto, en la ecuación [5.20] puede prescindirse del signo de derivación parcial y escribir:

$$C_v = dU/dT \quad [6.13]$$

que nos indica que *la capacidad calorífica a volumen constante de los gases ideales no depende del volumen ni de la presión*.

La ley de Joule es una consecuencia inmediata de la no existencia de fuerzas intermoleculares en los gases ideales. Por ser éstas nulas no se requiere energía para separar las moléculas, y en consecuencia, una dilatación a temperatura constante no altera la energía interna. Sólo los cambios de temperatura que afectan a la energía cinética de las moléculas pueden influir sobre la energía interna. Por ello los cambios de energía de un gas ideal vienen siempre dados por la expresión $\int C_v dT$, sin tener en cuenta el tipo de proceso, como se ilustra en la figura 6.4, a), que presenta un gráfico de la energía interna en función del volumen molar para dos temperaturas distintas.

Como U es independiente de v a temperatura constante, su representación gráfica será una línea recta horizontal. Las líneas ab , ac , ad corresponden a distintos procesos que implican el mismo incremento de temperatura, y por tanto, idéntico incremento de energía interna, $\Delta U = U_2 - U_1 = \int C_v dT$. Sólo para el proceso ab , que se realiza a volumen constante, $\Delta U = Q$. En los demás procesos Q será distinto, pues por no ser una función de estado el balance de calor depende del camino seguido. Los mismos procesos se indican en un diagrama (p, v) en la fig. 6.4, b).

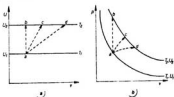


Fig. 6.4.—La energía interna de un gas ideal es función exclusiva de su temperatura.

6.3. Diferencia entre los calores molares C_p y C_v de un gas ideal: Ley de Mayer.—La entalpía de un gas ideal tiene por valor:

$$H = U + pV = U + nRT \quad [6.14]$$

y por tanto, de acuerdo con la ley de Joule, resulta ser una función exclusiva de la temperatura. Derivando [6.14] con respecto a la temperatura, resulta:

$$C_p = \frac{dH}{dT} = C_v + nR \quad [6.15]$$

ecuación que nos da la relación que existe entre las capacidades caloríficas a presión y volumen constante de un gas ideal. Si se trata de un mol [6.15], se reduce a la llamada *ley de Mayer*:

$$C_p - C_v = R \quad [6.16]$$

en donde C_p y C_v representan ahora los valores molares respectivos. Recordando que $C_p = M c_p$ y $C_v = M c_v$, en donde c_p y c_v son los valores específicos a presión y volumen constante y M es el peso molecular del gas, resulta:

$$c_p - c_v = R/M \quad [6.17]$$

Todas estas relaciones suponen que C_p , C_v y R están medidas en las mismas unidades. En el caso que C_p y C_v estén medidas en unidades térmicas y R en unidades mecánicas, no hay que olvidar la introducción del coeficiente J . Así sería:

$$J(c_p - c_v) = R/M \quad [6.18]$$

Precisamente esta fórmula fue utilizada por Mayer para la determinación del equivalente mecánico del calor, a partir de los calores específicos y el peso molecular del aire.

Conocida la diferencia $C_p - C_v$ para un gas ideal, los coeficientes h y l que venían dados por las expresiones [5.41] y [5.42] toman los siguientes valores:

$$h = -(C_p - C_v) \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_v = -v \quad [6.19]$$

$$l = (C_p - C_v) \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_p = p \quad [6.20]$$

es decir, numéricamente coinciden con el volumen del gas cambiado de signo y con su presión.

Por tanto, las ecuaciones calorimétricas en que intervienen l y h para un gas ideal podrán escribirse en la forma:

$$d'Q = C_p dT - v dp = dH - v dp \quad [6.21]$$

$$d'Q = C_v dT + p dv = dU + p dv \quad [6.22]$$

Como puede verse, la segunda de estas ecuaciones no es más que la expresión del primer principio aplicado a un gas ideal.

6.4. Energía interna y entalpía de los gases ideales. — Para un mol de un gas ideal vimos que $dU = C_v dT$. Llamando U_{T_0} al valor de la energía interna molar para una temperatura de referencia T_0 , resulta:

$$U = U_{T_0} + \int_{T_0}^T C_v dT \quad [6.23]$$

Para calcular esta integral debe conocerse la dependencia de C_v con la temperatura. Para los gases monoatómicos se sabe que $C_v = 3R/2$, independientemente de la temperatura; pero para los poliatómicos, $C_v = 3R/2 + f(T)$, en donde $f(T)$ es una función de la temperatura que tiende a cero cuando $T \rightarrow 0$. Por tanto [6.23] puede expresarse en la forma:

$$U = U_{T_0} + \frac{3}{2} R(T - T_0) + \int_{T_0}^T f(T) dT$$

Dentro de un intervalo de temperaturas en el que C_v se puede considerar constante, de la ecuación [6.23] resulta:

$$U = C_v T + (U_{T_0} - C_v T_0) = C_v T + U_0 \quad [6.24]$$

en donde U_0 representa el valor de U en el cero absoluto.

Del mismo modo, la entalpía molar de un gas perfecto puede deducirse de la expresión $dH = C_p dT$:

$$H = H_{T_0} + \int_{T_0}^T C_p dT$$

y como en virtud de la fórmula de Mayer, $C_p = C_v + R$, para los gases monoatómicos será $C_p = 5R/2$, y para los poliatómicos, $C_p = 5R/2 + f(T)$. Por tanto, sustituyendo en la ecuación anterior, resulta:

$$H = H_{T_0} + \frac{5}{2} R(T - T_0) + \int_{T_0}^T f(T) dT \quad [6.25]$$

6.5. Energía interna y entalpía de una mezcla de gases ideales.—Supongamos una serie de gases ideales inertes separados en diferentes recintos a igual temperatura, T , y presión, p . Imaginemos que hay n_1 moles del gas A_1 , n_2 moles del gas A_2 , etc., y sean u_1, u_2, \dots , etc., sus energías internas molares respectivas. La suma de las energías internas será $\sum n_i u_i$. Si quitamos los tabiques de separación y dejamos que los gases se difundan, como la temperatura y presión permanecen idénticas por no existir reacción química alguna, y el volumen permanece invariable, los balances de calor y de trabajo serán nulos y, por tanto, según el primer principio, la energía interna no habrá variado. Es decir, la *energía interna de la mezcla es igual a la suma de las energías internas iniciales de los gases*:

$$U = \sum n_i u_i \quad [6.26]$$

Igualmente la entalpía valdrá:

$$H = U + pV = \sum n_i (u_i + RT) = \sum n_i h_i \quad [6.27]$$

siendo h_i la *entalpía molar del gas i* en las condiciones p y T de la mezcla.

6.6. Transformaciones adiabáticas de un gas ideal.—Recibe el nombre de *transformación adiabática* aquel proceso en el cual no hay intercambio alguno de calor entre el sistema y el medio ambiente. Para un proceso elemental adiabático de un gas ideal, haciendo $d'Q = 0$ en las ecuaciones [6.21] y [6.22] resulta:

$$C_v dT + p dV = 0 \quad [6.28]$$

$$C_p dT - V dp = 0 \quad [6.29]$$

y eliminando dT entre ambas ecuaciones:

$$\frac{dp}{p} = -\frac{C_p}{C_v} \frac{dV}{V} = -\gamma \frac{dV}{V} \quad [6.30]$$

ecuación diferencial de las transformaciones adiabáticas en un gas ideal. Para calcular su integral admitimos que γ es constante, lo cual, en rigor, es cierto sólo para los gases monoatómicos, y resulta:

$$\ln p + \gamma \ln V = \text{const.}$$

o sea:

$$pV^\gamma = \text{const.} \quad [6.31]$$

ecuación de Poisson de las transformaciones adiabáticas.

Combinando [6.31] con la ecuación de estado de los gases ideales se obtienen las expresiones:

$$TV^{\gamma-1} = \text{const.} \quad [6.32]$$

$$p^{\gamma-1} T^{-\gamma} = \text{const.} \quad [6.33]$$

que relacionan respectivamente las variables T , V y p , T .

6.7. Fórmula de Reech.—De la ecuación diferencial que expresa la ley de Boyle-Mariotte para un gas ideal a temperatura constante:

$$p dV + V dp = 0$$

resulta:

$$(\partial p / \partial V)_T = -p/V \quad [6.34]$$

que nos da el valor de la pendiente de una isoterma en el diagrama de Clapeyron (fig. 6.5).

Por otra parte, diferenciando la ecuación de Poisson [6.31] resulta:

$$\gamma p dV + V dp = 0$$

y por tanto:

$$(\partial p / \partial V)_0 = \gamma p/V \quad [6.35]$$

que representa el valor de la pendiente de una transformación adiabática en el mismo diagrama.

Comparando las ecuaciones [6.34] y [6.35] para valores iguales de p y V , es decir, para un mismo punto del diagrama de Clapeyron, resulta:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_Q = \gamma \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \quad [6.36]$$

fórmula de Reech que nos dice que la pendiente a una curva adiabática en un punto de la transformación es γ veces más inclinada que la pendiente a la isoterma que pasa por el mismo punto.

Se puede demostrar que esta relación es válida para todos los fluidos homogéneos y no solamente para un gas perfecto (véase sec. 5.11).

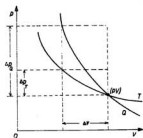


Fig. 6.5.—Isoterma y adiabática que pasan por un mismo punto.

6.8. El trabajo en una transformación adiabática.—Imponiendo la condición de adiabatismo, $d'Q = 0$, en la ecuación general del primer principio, aplicada a un mol de un gas ideal en la forma:

$$d'Q = C_v dT + p dV$$

resulta:

$$p dV = -C_v dT$$

y por tanto, para una transformación finita de un gas cuya temperatura varía de T_1 a T_2 , si C_v no depende de T , el trabajo realizado será:

$$W = \int_1^2 p dV = - \int_1^2 C_v dT = C_v (T_1 - T_2)$$

es decir, en un proceso adiabático, al no existir intercambio de calor con el medio exterior, el trabajo se realiza a expensas de la energía interna del sistema. Una expansión ($W > 0$) va acompañada de enfriamiento ($T_1 > T_2$) y una compresión ($W < 0$) de enfriamiento ($T_1 < T_2$).

Este trabajo puede expresarse también en función de los valores $p_1 V_1$ y $p_2 V_2$ correspondientes al estado inicial y final. Basta sustituir los valores de T_1 y T_2 deducidos de la ecuación de los gases perfectos, $T_1 = p_1 V_1 / R$ y $T_2 = p_2 V_2 / R$ para obtener:

$$W = \frac{C_v}{R} (p_1 V_1 - p_2 V_2) = \frac{p_1 V_1 - p_2 V_2}{\gamma - 1} \quad [6.37]$$

Para n moles de gas:

$$W = n C_v (T_1 - T_2) \quad [6.38]$$

Si se trata de una expansión o compresión adiabática realizada *irreversiblemente* por un mol de un gas ideal bajo condiciones de presión externa constante p_e y llamamos p_1 a la presión inicial del sistema y p_2 a su presión final, el trabajo realizado será:

$$W = p_e \left(\frac{RT_2}{p_2} - \frac{RT_1}{p_1} \right) = C_v(T_1 - T_2)$$

De esta ecuación resulta por simples transformaciones:

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{(C_v/R) + (p_e/p_1)}{(C_v/R) + (p_e/p_2)}$$

ecuación que sustituye a la [6.33] en los procesos adiabáticos irreversibles. Este trabajo es nulo en los gases perfectos cuando la presión externa es nula (*expansión libre* o *procesos de estrangulamiento*), en cuyo caso el proceso se realiza a temperatura constante.

EJERCICIOS

- Una masa de aire seco a 75 cm. de Hg de presión se expande adiabáticamente hasta adquirir un volumen doble de su valor inicial. Calcúlese la presión y temperatura final si inicialmente estaba a 15° C.
- Calcúlese el trabajo realizado en la expansión adiabática de 0.5 moles de un gas diatómico al pasar de las condiciones $V_1 = 4.1$ lit, $p_1 = 3$ atm a $V_2 = 9$ lit, $p_2 = 1$ atm y calcular el enfriamiento consiguiente.
- Demuéstrase que la tangente a una curva adiabática en el punto $p_1 V_1$ de un diagrama de Clapeyron corta al eje de volúmenes en el punto $V_1 + V_1/\gamma$ y al eje de presiones en el punto $p_1(1 + \gamma)$.
- Un mol de un gas diatómico ($C_v = 5$ cal/mol) experimenta cambios reversibles desde $p_1 = 10$ atm y $v_1 = 10$ lit a $p_2 = 1$ atm, de acuerdo con los siguientes procesos: a) volumen constante; b) temperatura constante; c) adiabáticamente; d) politrópicamente, $n = 1.3$. Calcúlese los valores de $d'W$, $d'Q$, dU y dH que tienen lugar en cada proceso. Representese los distintos procesos en un diagrama p - V .
- En un recipiente de volumen 0.01 m³ que contiene aire seco se ajusta un tubo de 2.0 cm² de sección, por el que se deja caer una bola de acero de 17 gramos. Si el período de oscilación es 1.1 segundos y el barómetro señala una presión de 765 cm. de Hg, ¿cuál es el valor de γ para el aire?
- Indíquese en gráficos U - T , U - V y U - p la variación de la energía interna con la temperatura, el volumen y la presión, respectivamente, de un gas ideal.
- ¿Qué magnitud juega en los procesos isobáricos el mismo papel que la energía interna en los isotérmicos? Pónganse ejemplos.
- Calcúlese el trabajo, la variación de energía interna y la variación de entalpía que tienen lugar cuando 100 lit de aire a 10 atm se calientan a presión constante hasta ocupar 150 lit.
- Calcúlese la variación de energía interna que tiene lugar durante la vaporización de 1 kg. de agua a 150° C. Calor de vaporización a 150° C; $L_v = 504.6$ Kcal/kg. ($R. U_2 - U_1 = 457.9$ Kcal/kg.)
- Un sistema evoluciona entre dos puntos 1 y 2, realizando un trabajo W a expensas del calor Q . Cuando pasa de 1 a 2, según un proceso adiabático, realiza un trabajo distinto W_{ad} . ¿Cuánto vale Q en función de W y W_{ad} ? ($R. Q = W - W_{ad}$.)
- En un frasco de 10 lit se mezclan 2 lit del gas 1 a 3 atmósferas de presión y 3 lit del gas 2 a 5 atmósferas. Admitiendo que los gases son ideales e inertes, ¿cuál será la

presión final si la temperatura permanece constante en todo el proceso? (R. = 2'1 atmósferas.)

12. Calcular los valores de C_v y C_p de una mezcla de tres gases ideales cuyas fracciones molares son x_1 , x_2 , x_3 , sus calores específicos a volumen constante C_{v1} , C_{v2} , C_{v3} y sus calores específicos a presión constante C_{p1} , C_{p2} , C_{p3} .

$$(R. C_v = x_1 C_{v1} + x_2 C_{v2} + x_3 C_{v3} \quad ; \quad C_p = x_1 C_{p1} + x_2 C_{p2} + x_3 C_{p3}.)$$

13. En una sala de 500 m³ de capacidad aumenta la temperatura en 10° C por la acción de una estufa eléctrica. La presión permanece invariable gracias a una ventana abierta. ¿Cuál ha sido la variación de energía interna del aire interior, supuesto ideal? (R. $\Delta U = 0$.)

14. Dos cilindros de volúmenes 3 lt. y 1 lt., respectivamente, contienen un gas ideal y están conectados entre sí por un capilar de volumen despreciable. La temperatura inicial común es de 300° K. El cilindro mayor se calienta con el émbolo fijo hasta que la presión del sistema se duplica, mientras se mantiene constante la temperatura y el volumen del cilindro menor. Calcular la temperatura final del cilindro mayor. (R. $T = 900^\circ \text{K}$.)

7.1. Comportamiento de los gases reales.—No existen dos gases reales que posean la misma conducta, y por tanto, se comprende que no sea problema fácil idear una ecuación simple de estado que se ajuste en todos los casos con gran precisión. Más que describir el comportamiento de cada gas real es conveniente describir las divergencias de su conducta con respecto a un gas perfecto del mismo peso molecular bajo las mismas condiciones experimentales.

Estas discrepancias pueden ponerse de manifiesto representando en función de la presión la relación existente entre el volumen real de un gas y el volumen que le correspondería si fuera un gas ideal, o sea, representando en ordenadas el llamado *factor de compresibilidad*, Z :

$$Z = \frac{v}{RT/p} = \frac{vp}{RT} \quad [7.1]$$

y en abscisas, la presión. Este cociente vale la unidad para un mol de un gas ideal y su representación gráfica es la de una línea recta paralela al eje de presiones. Sin embargo, para un gas real este cociente discrepa considerablemente de la unidad. En la figura 7.1 vienen representadas las

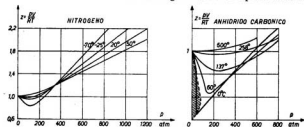


Fig. 7.1.—Factor de compresibilidad para el nitrógeno y anhídrido carbónico

isotermas correspondientes al nitrógeno y al anhídrido carbónico. Puede verse cómo todas las isotermas pasan por el mismo punto $pv/RT = 1$ para $p = 0$, es decir, para densidades nulas, de acuerdo con la definición de gas ideal. Puede verse también cómo a temperaturas bajas el cociente pv/RT disminuye primero con la presión, pasando por un mínimo y creciendo después. A medida que se eleva la temperatura el mínimo es cada vez menos acentuado, y a partir de unos 50°C para el nitrógeno y de 400°C para el CO_2 , desaparece, creciendo continuamente con la presión.

Para otros gases el comportamiento es análogo, variando sólo la temperatura a la cual desaparece el mínimo. Para los gases fácilmente licuables, como es el CO_2 , esta temperatura es elevada. En cambio, para los difícilmente licuables, como el nitrógeno, el hidrógeno o el helio, el mínimo no se observa a las temperaturas ordinarias.

7.2. Ecuaciones de estado de los gases reales.—La ecuación de estado de un gas real debe explicar las variaciones de pv con la presión y la temperatura, así como el distinto comportamiento de gases diferentes. En el transcurso del tiempo se han propuesto muchas ecuaciones de estado que describen las relaciones pvT de los gases reales con más exactitud que la ecuación de estado del gas ideal, y entre ellas podemos citar las siguientes (*):

a) *Ecuaciones por desarrollo en serie.*—Desde el punto de vista cuantitativo una de las ecuaciones que mejor se ajustan al comportamiento de los gases reales es la propuesta por *Kamerlingh Onnes*:

$$pv = A + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \frac{D}{v^3} + \dots \quad [7.2]$$

en la cual A, B, C, D, \dots son funciones de la temperatura y de la naturaleza del gas y se denominan *coeficientes del virial* (**). Sus valores pueden calcularse a partir de las energías potenciales de interacción de las moléculas del gas. El primer coeficiente del virial, A , desprecia toda colisión molecular; el segundo, B , considera sólo las colisiones binarias; el tercero, las ternarias, etc. Estos coeficientes son independientes de la presión.

Del mismo tipo es la ecuación en serie de potencias de la presión:

$$pv = A' + B'p + C'p^2 + D'p^3 + \dots \quad [7.3]$$

donde los coeficientes A', B', C', \dots se llaman también coeficientes del virial. Evidentemente, para un gas ideal, $A = A' = nRT$ y los restantes coeficien-

(*) En el *Handbuch der Experimental Physics*, vol. 8, pág. 224, existen relacionadas 56 ecuaciones de estado diferentes, número que probablemente seguirá creciendo con el tiempo.

(**) El término *virial* procede del latín *vis* o fuerza. Los coeficientes del virial expresan las desviaciones del estado del gas ideal en función de las fuerzas intermoleculares. El número de términos utilizados en el desarrollo depende del intervalo de presiones en que se ha de trabajar.

tes son nulos. También se cumple que $B = B'$ si se utiliza la misma unidad de volumen.

En el límite, cuando $p \rightarrow 0$ se cumple:

$$\lim_{p \rightarrow 0} (pv) = nRT \quad \lim_{p \rightarrow 0} \left[\frac{d(pv)}{dp} \right]_T = B' \quad [7.4]$$

es decir, el segundo coeficiente del virial en la ecuación [7.3] representa a bajas presiones la pendiente en el origen de las curvas que dan la variación del producto pv en función de p (fig. 7.2, *diagrama de Amagat*).

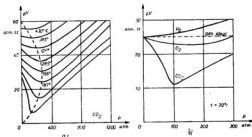


Fig. 7.2.—a) Diagrama de Amagat para un gas real a distintas temperaturas; b) para distintos gases a igual temperatura.

Su valor es de gran importancia en el estudio de los gases reales, pues su conocimiento permite determinar la conducta del gas a bajas presiones, ya que los otros términos con potencias de p superiores sólo son importantes a muy altas presiones.

Por otra parte, la pendiente de estas curvas viene dada por la ecuación:

$$\left[\frac{d(pv)}{dp} \right]_T = v + p \left(\frac{dv}{dp} \right)_T = pv \left[\frac{1}{p} + \frac{1}{v} \left(\frac{dv}{dp} \right)_T \right] \quad [7.5]$$

Recordando la definición del coeficiente de compresibilidad isoterma resulta:

$$\left[\frac{d(pv)}{dp} \right]_T = pv \left(\frac{1}{p} - k \right) \quad [7.6]$$

A la izquierda del mínimo la pendiente de estas curvas es negativa, lo que exige que sea $k > 1/p$, es decir, el coeficiente de compresibilidad de los gases reales es mayor que el de los gases ideales; en cambio, a la derecha del mínimo, la pendiente es positiva y $k < 1/p$, el coeficiente de compresibilidad es inferior al de los gases ideales. En las proximidades de los mínimos son iguales.

Este segundo coeficiente del virial varía con T , tomando valores negativos muy grandes a muy bajas temperaturas y valores positivos a altas temperaturas. La temperatura a la cual B' se anula se denomina *temperatura de Boyle*. A esta temperatura el producto pV difiere de nRT sólo en los términos cuadráticos de p y en los de orden superior, y por tanto, la ley de Boyle es obedecida a presiones más elevadas que a cualquier otra temperatura. Para el nitrógeno, por ejemplo, B' es igual a cero a unos 50°C y a esta temperatura el gas cumple la ley de Boyle con un error del 0'2 % hasta presiones de 40 atmósferas.

b) *Ecuación de Van der Waals*.—En 1873 el físico holandés J. D. van der Waals, por consideraciones cinéticas, dedujo la siguiente ecuación:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \quad [7.7]$$

en donde v es el volumen molar y a y b dos constantes que varían en cada gas. Desde un punto de vista microscópico, las fuerzas atractivas intermoleculares de largo alcance del gas tienden a aproximar las moléculas. Estas fuerzas tienen el mismo efecto que una ligera compresión del gas; el término a/v^2 representa esta presión adicional positiva o *presión interna*. La constante b (*covolumen*) es proporcional al volumen propio de las moléculas, dos hechos que se desprecian al estudiar los gases ideales. Evidentemente, para pequeñas densidades, es decir, para valores grandes de v , el término a/v^2 es despreciable frente a p y el término b frente a v , con lo que la ecuación de Van der Waals se transforma en la ecuación de estado de los gases ideales. Para el aire y presión externa de una atmósfera la presión interna es de 0'0028 atm.; en cambio, si la presión externa es de 100 atm. resulta $a/v^2 = 26'0$ atm. La constante b varía de unos gases a otros, pero usualmente es del orden de $30\text{ cm}^3/\text{mol}$; por tanto, el covolumen representa aproximadamente el 0'15 % del volumen libre disponible a un gas en condiciones normales.

A bajas presiones el parámetro b puede despreciarse y la ecuación de Van der Waals se reduce a:

$$(p + a/v^2)v = RT$$

o sea:

$$pv = RT - a/v$$

es decir, el producto pV es menor que RT . Esto justifica la forma de las curvas de las figuras 7.2 a presiones reducidas.

De igual modo a presiones elevadas $p \gg a/V^2$ y la ecuación de Van der Waals toma la forma aproximada:

$$p(v - b) = RT$$

o sea:

$$pv = RT + pb \quad (\text{Ecuación de estado de Clausius.}) \quad [7.8]$$

es decir, $pV > RT$, y por tanto, pV crece linealmente con p como indican las curvas mencionadas.

Si se refiere a n moles del gas, y llamamos V al volumen total, como $v = V/n$, la ecuación de Van der Waals toma la forma:

$$\left(p + \frac{an^2}{V^2}\right) (V - nb) = nRT \quad [7.9]$$

La ecuación de Van der Waals puede desarrollarse en serie de potencias, o sea ponerse en una forma virial semejante a la [7.3]. En efecto, de [7.7] resulta:

$$pv = \frac{RT}{(1 + a/pv^2)(1 - b/v)} \quad [7.10]$$

Los términos a/pv^2 y b/v son muy pequeños frente a la unidad (siempre que el gas no esté muy comprimido). Luego:

$$pv \simeq RT \left(1 + \frac{b}{v} - \frac{a}{pv^2}\right) = RT + \frac{RT}{v} b - \frac{aRT}{pv^2}$$

en donde los términos segundo y tercero del último miembro son pequeños en comparación con el primero, y por tanto, puede hacerse la aproximación $p = RT/v$, resultando:

$$pv \simeq RT + \left(b - \frac{a}{RT}\right) p \quad [7.11]$$

que se convierte en la [7.3] haciendo $A' = RT$, $B' = b - (a/RT)$. En el punto de Boyle $B' = 0$, y por tanto, $T_B = a/Rb$.

7.3. Isotermas de Andrews.—Son clásicas las experiencias realizadas por Andrews en 1869. Andrews comprimió anhídrido carbónico en un tubo a temperatura constante, midiendo la presión y el volumen y repitiendo la experiencia a diferentes temperaturas. Los resultados vienen indicados en la figura 7.3, en donde cada curva corresponde a una determinada temperatura.

En las curvas como la a , que corresponden a temperaturas inferiores a 30.9°C , a medida que crece la presión el volumen disminuye hasta alcanzar el punto A (*vapor saturado*). Si intentamos seguir comprimiendo, parte del gas se licúa y la presión permanece constante (*presión de vapor*). A medida que disminuye el volumen, siguiendo la recta AB , la fase líquida va aumentando y al llegar al punto B el anhídrido carbónico está totalmente en estado líquido (*líquido saturado*). Más allá de este punto la pendiente de la curva es muy pronunciada, lo que indica que un gran cambio de presión produce sólo un pequeño cambio de volumen.

Si repetimos la experiencia a una temperatura superior se necesita una presión mayor y un volumen menor antes de que se produzca la aparición del estado líquido, y cuando el CO_2 está totalmente licuado el volumen es

mayor que el correspondiente a la temperatura más baja, es decir, el tramo rectilíneo se hace más pequeño. Andrews encontró que a 30.9°C los volúmenes específicos del gas y del líquido eran iguales y que por encima de esa temperatura, que se llama crítica, no se puede obtener por simple compresión isoterma la separación del anhídrido carbónico en las fases líquida y gaseosa. A la temperatura crítica el tramo rectilíneo de las isoterma se ha reducido a un punto denominado *punto crítico*. La transición de gas a líquido se verifica entonces sin variación de volumen y con calor latente nulo.

En el punto *A* toda la masa se encuentra en el estado gaseoso, mientras que en el punto *B* está toda en el estado líquido. Los lugares geométricos de los puntos de las isoterma que se encuentran en estas condiciones se unen en el punto crítico, formando una curva llamada de saturación.

En un punto del diagrama, tal como el *M*, correspondiente al estado gaseoso a 60°C , las isoterma toman el aspecto de las hipérbolas de los gases ideales, mientras que los puntos como el *N* corresponden al estado líquido. Es posible pasar desde el punto *M* al *N* sin atravesar la curva de saturación, siguiendo un proceso no isoterma durante el cual las propiedades del gas varían continuamente hasta tomar las correspondientes al estado líquido, sin que en ningún momento se aprecie el cambio de estado (*continuidad de los estados líquido y gaseoso*).

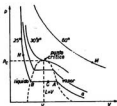


Fig. 7.3.—Isoterma de Andrews para el anhídrido carbónico. Las temperaturas están expresadas en $^{\circ}\text{C}$.

7.4. Estados metastables.— Desde luego, los puntos de la curva de saturación no son puntos matemáticos en cuanto a las magnitudes termodinámicas se refiere. En efecto, cada fase puede existir —al menos como un estado *metastable*— al otro lado del punto de transición (fig. 7.4) y la desigualdad termodinámica $(dp/dV)_T < 0$ no queda por ello violada. Las secciones *bc* y *cd* de las isoterma corresponden al líquido *metastable sobre-*

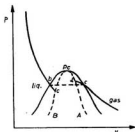


Fig. 7.4.—Estados metastables

líneas de metaestabilidad es la curva *A-pc-B* [caracterizada por la ecuación $(dp/dV)_T = 0$] que limita la región en la cual el cuerpo no puede existir

como homogéneo en ningún estado, sino siempre como mezcla de dos estados en equilibrio. Dentro del área comprendida entre esta curva (*curva de metaestabilidad*) y la de saturación son posibles la existencia del líquido sobrecalentado y la del vapor subenfriado. Naturalmente, ambas curvas tienen un punto común: el punto crítico.

Estos estados metastables cesan bruscamente en cuanto se inicia la transformación, bastando para ello la presencia de un germen de la fase estable o el paso de una partícula ionizante. En este fenómeno están basa-



Fig. 7.5.—Fotografía tomada en la cámara de burbujas de hidrógeno de 2 m. del CERN. Los proyectiles son kaones negativos de 10 GeV/c. (Cortesía del CERN, Ginebra.)

dos los dispositivos utilizados para el estudio de las trayectorias de partículas cargadas que se producen por radiactividad natural o artificial o como consecuencia de reacciones nucleares. En la cámara de burbujas una partícula ionizante que atraviesa un líquido sobrecalentado (generalmente propano o hidrógeno) hace cesar el estado de metaestabilidad y provoca la ebullición a lo largo de su trayectoria. Las burbujas de vapor así formadas adquieren el espesor suficiente para ser fotografiadas (fig. 7.5).

7.5. La ecuación de Van der Waals y las constantes críticas.—La ecuación de Van der Waals explica satisfactoriamente, al menos de un modo cualitativo, el comportamiento de los gases reales. En efecto, desarrollándola en la forma:

$$(pv^2 + a)(v - b) = v^2 RT$$

o su equivalente:

$$pv^3 - (pb + RT)v^2 + av - ab = 0 \quad [7.12]$$

resulta una ecuación cúbica en v que interpreta algunas de las características de las isothermas de Andrews. En efecto, si esta ecuación se re-

presenta en un diagrama $p-v$, con la temperatura como parámetro, se obtiene la familia de curvas de la figura 7.6. Para bajas temperaturas (curvas 1 y 2), y dentro de un cierto intervalo de presiones, existen para cada presión tres valores de v que corresponden a las tres raíces reales de la ecuación [7.12]. La región del diagrama $p-v$ en que esto ocurre corresponde a la zona en que los gases reales se condensan en la fase líquida. Para presiones superiores e inferiores a este intervalo dos de las raíces son siempre imaginarias y sólo existe una raíz real. El punto en que las tres raíces reales se confunden en una sola es el punto crítico.

La discrepancia más importante entre los resultados experimentales y los deducidos de Van der Waals es que a bajas temperaturas las isothermas presentan siempre un tramo rectilíneo, que dicha ecuación no puede interpretar, pues teóricamente resulta en su lugar la ondulación $abcde$ (fig. 7.6). Las porciones ab y ed corresponden a los estados metastables citados en la sección anterior, pero el tramo bcd no tiene ningún significado físico, ya que en él la presión y volumen del sistema aumentan simultáneamente a temperatura constante, lo cual es absurdo. La experiencia indica que el tramo rectilíneo está situado de tal modo que las dos áreas abc y cde son iguales, *ley de Maxwell*, cuya demostración puede hacerse con ayuda del segundo principio de la termodinámica (véase ejercicio 7 del cap. 10).

En el punto crítico la curva $p-v$ presenta una inflexión con tangente horizontal, de modo que tanto la primera como la segunda derivada de la presión con respecto al volumen a temperatura constante serán nulas, es decir, en dicho punto:

$$\left[\left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T \right]_{crit.} = 0 \quad ; \quad \left[\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2} \right)_T \right]_{crit.} = 0 \quad [7.13]$$

Esto significa que la compresibilidad isoterma es infinita en el punto crítico y que las propiedades son, por tanto, altamente singulares en la región crítica (*). Escribiendo la ecuación de Van der Waals en la forma:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad [7.14]$$

(*) Al mismo resultado se llega considerando que la curva de metaestabilidad que responde a la ecuación $(\partial p / \partial v)_T = 0$ posee un máximo, el punto crítico, y por tanto, en él se cumple $(\partial^2 p / \partial v^2)_T = 0$.

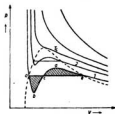


Fig. 7.6.—Isothermas de Van der Waals.

resulta en el punto crítico ($v = v_c, T = T_c$):

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = -\frac{RT_c}{(v_c - b)^2} + \frac{2a}{v_c^3} = 0 \quad [7.15]$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T = \frac{2RT_c}{(v_c - b)^3} - \frac{6a}{v_c^4} = 0 \quad [7.16]$$

Resolviendo el sistema formado por las ecuaciones [7.14], [7.15] y [7.16] resulta:

$$p_c = a/27b^2 \quad ; \quad v_c = 3b \quad ; \quad T_c = 8a/27Rb \quad [7.17]$$

o también:

$$a = 3p_c v_c^3 \quad ; \quad b = v_c/3 \quad ; \quad R = 8p_c v_c/3T_c \quad [7.18]$$

relaciones que permiten conocer las coordenadas críticas en función de los parámetros de la ecuación de Van der Waals y viceversa (*).

Obsérvese que de la última de las [7.18] resulta para todos los gases reales el *factor de compresibilidad crítico* Z_c :

$$Z_c = p_c v_c / RT_c = 3/8 = 0.375 \quad [7.19]$$

mientras que para un mol de un gas ideal $pV/RT = 1$. Esto indica que en el estado crítico un gas de Van der Waals sería 8/3 más denso que si se encontrara al estado ideal en iguales condiciones de presión y temperatura.

7.6. Ley de los estados correspondientes.—Sustituyendo los valores a, b, R de la ecuación de Van der Waals por sus valores deducidos de [7.18] resulta:

$$\left(p + \frac{3p_c v_c^3}{v^2}\right) \left(v - \frac{v_c}{3}\right) = \frac{8}{3} \frac{p_c v_c}{T_c} T \quad [7.20]$$

Introduciendo las llamadas *magnitudes reducidas*:

$$p_r = p/p_c \quad ; \quad v_r = v/v_c \quad ; \quad T_r = T/T_c \quad [7.21]$$

resulta:

$$\left(p_r + \frac{3}{v_r^2}\right) \left(v_r - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3} T_r \quad [7.22]$$

ecuación reducida de Van der Waals, válida para todos los gases, con la condición que cada gas mida las coordenadas p, v y T tomando como uni-

(*) Realmente, como p_c y T_c son magnitudes más simples de medir que v_c , los parámetros a y b se determinan experimentalmente por las ecuaciones:

$$a = 27R^2 T_c^3 / 64p_c \quad ; \quad b = RT_c / 8p_c$$

dades sus valores críticos correspondientes. En un diagrama (p_r, v_r) todos los gases darían lugar al mismo haz de isothermas reducidas. El punto crítico en ese diagrama tendría las coordenadas $p_r = 1; v_r = 1; T_r = 1$.

Una consecuencia importante de la ecuación [7.22] es la siguiente: Si cantidades equimoleculares de dos gases cualesquiera se encuentran a igual presión reducida, p_r , y ocupan el mismo volumen reducido, v_r , deberán encontrarse a la misma temperatura reducida, T_r . Se dice entonces que los dos gases se encuentran en estados correspondientes (*ley de los estados correspondientes*).

La ley de los estados correspondientes permite explicar el distinto comportamiento de unos gases reales con respecto a otros. Por ejemplo, ¿por qué en la figura 7.2. b) la pendiente de la isoterma 20° C es positiva en el caso del hidrógeno mientras que es negativa en el caso del oxígeno? Esto es debido a que esta temperatura de 20° C no corresponde al mismo valor reducido para los dos gases considerados. Para el hidrógeno, $T_r = 33^\circ \text{K}$, y por tanto, $T_r = 293/33 = 8.87$, mientras que para el oxígeno, $T_r = 155^\circ \text{K}$, y por tanto, $T_r = 293/155 = 1.89$. Basta, en cambio, estudiar este último gas a la temperatura reducida 8.87 (es decir, a $155 \cdot 8.87 = 1374^\circ \text{K}$) para obtener una isoterma ascendente de pendiente aproximadamente igual a la del hidrógeno. En la sección siguiente veremos cómo en coordenadas reducidas todos los gases en estados correspondientes vienen representados por la misma curva (*).

La ley de los estados correspondientes no depende de la forma particular de la ecuación de estado elegida para su deducción (en nuestro caso de la ecuación de Van der Waals). Dado que esta ecuación contiene las tres constantes a, b y R , se puede escribir bajo la forma $f(p, v, T, a, b, R) = 0$, siendo la función f la misma para todos los gases. Reemplazando a, b y R por sus valores en función de las coordenadas críticas se obtiene $f(p_r, v_r, T_r, p_c, v_c, T_c) = 0$, ecuación que por razones de homogeneidad no contiene más que las relaciones $p/p_c, v/v_c, T/T_c$. En general, toda ecuación característica con tres parámetros puede transformarse de modo que no contenga más que las coordenadas reducidas y coeficientes independientes de la naturaleza del gas, condición necesaria para que se cumpla la ley de los estados correspondientes.

7.7. Punto de Boyle.—En la sección 7.2 afirmábamos que en el límite, cuando $p \rightarrow 0$ la derivada $d(pv)/dp$ era nula para cierta temperatura denominada temperatura de Boyle. Estos hechos pueden interpretarse mediante la ecuación reducida de Van der Waals. En efecto, tomando *coordenadas reducidas de Amagat*, es decir, haciendo $p_r v_r = y$, $p_r = x$, será $v_r = y/x$, y sustituyendo estos valores en [7.22] resulta:

$$\left(1 + \frac{3x}{y^2}\right) \left(y - \frac{x}{3}\right) - \frac{8}{3} T_r = 0 \quad [7.23]$$

que se ajusta muy aproximadamente a la familia de curvas experimentales de la figura 7.7, cada una de las cuales corresponde a un valor de la

(*) Realmente ningún grupo de sustancias sigue exactamente la ley de los estados correspondientes, pero entre las series homólogas (por ejemplo, metano, etano y propano) las concordancias son suficientes para permitir un tratamiento técnico.

temperatura reducida T_r . Todas estas curvas (lo mismo que las representadas en coordenadas ordinarias en la fig. 7.2, a) presentan un mínimo cuya posición puede deducirse imponiendo a la ecuación [7.23] la condición $(\partial f/\partial x)_y = 0$, o sea:

$$\frac{3}{y^2} \left(y - \frac{x}{3} \right) - \frac{1}{3} \left(1 + \frac{3x}{y^2} \right) = 0$$

de donde resulta:

$$y^2 + 6x - 9y = 0 \quad [7.24]$$

ecuación de una parábola que representa el lugar geométrico de los mínimos de las isoterms reducidas de la figura 7.7.

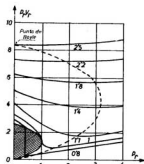


Fig. 7.7.—Isotermas reducidas de un gas real en coordenadas de Amagat (valores experimentales).

Haciendo $x = 0$ en [7.24] resulta $y_1 = 0$, $y_2 = 9$, puntos donde la parábola corta al eje de ordenadas. El punto superior se denomina *punto de Boyle* y la isoterma que pasa por ese punto puede deducirse sustituyendo sus coordenadas en la ecuación [7.23]. Así resulta: $9 - 8T_r/3 = 0$, es decir, $T_r = 27/8 = 3.375$, temperatura que en coordenadas reducidas corresponde a la temperatura de Boyle definida en la sección 7.2. En efecto, como vimos, $T_B = a/Rb$ y $T_c = 3a/27Rb$; por tanto, $T_r = T_B/T_c = 27/8$. Experimentalmente los valores son algo discrepantes, resultando para el punto de Boyle las coordenadas $p_r, v_r = 8.5$ y $T_r = 2.540$. Este punto tiene la singular importancia de ser el único del diagrama en el cual se satisfacen a la vez la ley de Gay-Lussac (experimentalmente) y la ley de Boyle-Mariotte [por ser $d(pv/dp) = 0$], y por consiguiente, en sus proximidades el gas real se comporta como un gas ideal.

EJERCICIOS

- Hállese la forma reducida de la ecuación de estado de Berthelot:

$$(p + a/Tv^2)(v - b) = RT$$

- Demuéstrase que las constantes a y b de Van der Waals pueden expresarse en la forma:

$$a = v^2 \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \right] \quad b = v - R / \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v$$

- Un mol de SO_2 a 100°C ocupa un volumen de 10 lt. ¿Qué diferencia de presión existe considerado como gas perfecto o como gas real? ($b = 0.0565$ lt/mol; $a = 6.69$ atm lt²/mol).

4. Calcúlese los coeficientes de dilatación y compresibilidad correspondientes a la ecuación de Berthelot. (Véase ejercicio 1.)

5. Calcúlese el volumen molar del nitrógeno a 268 atmósferas y 42° C, empleando el factor de compresibilidad de la figura 7.7. Datos críticos, $p_c = 33.5$ atm; $T_c = 126$ ° K.

6. Calcúlese las constantes de Van der Waals a y b para el nitrógeno con los datos del problema anterior.

7. Calcúlese el trabajo efectuado por 1 mol de gas que obedece la ecuación de Van der Waals al expandirse del volumen V_1 al volumen V_2 : a) por vía reversible; b) por vía irreversible. Compruébese que si los parámetros a y b se anulan se obtienen de nuevo las ecuaciones correspondientes al gas ideal.

8. ¿Cuánto valen el coeficiente de dilatación α y el coeficiente de compresibilidad k de un gas de Van der Waals? ¿Cuál es su valor en el punto crítico?

9. Determinar las constantes críticas de un gas que obedece la siguiente ecuación de estado: $p = RT/(V - b) - a/T(V + c)^2$. (R. $p_c = [aR/216(b + c^2)]^{1/2}$; $V_c = 3b + 2c$; $T_c = [8a/27R(b + c)]^{1/2}$.)

10. Un gas obedece la ecuación de estado $p(v - b) = RT$. Representar para este gas: a) un proceso isotermo en el diagrama (p, V); b) un proceso isócoro en el diagrama (p, T), y c) un proceso isobaro en el diagrama (V, T).

11. Calcular el trabajo realizado en la expansión isoterma de un gas real que obedece la ecuación $pv = ZRT$, siendo Z el factor de compresibilidad.

$$\left[R. W_T = -RT \int_{p_1}^{p_2} Z dp + RT(Z_2 - Z_1) \right]$$

8.1. Introducción.—Existen tres formas distintas según las cuales el calor puede pasar de un cuerpo a otro: *conducción*, *convección* y *radiación*.

Cuando dos partes de un cuerpo están a temperatura distinta, la experiencia demuestra que existe entre ellas una distribución continua de temperaturas. El transporte de energía calorífica a través de elementos adyacentes, pasando de molécula a molécula como consecuencia de su agitación cinética, desde los puntos más calientes a los más fríos, recibe el nombre de *conducción* o *conductividad calorífica*.

En el caso de sólidos buenos conductores son los electrones libres los responsables de esta conducción, como lo son también de la conductividad eléctrica, mientras que en los dieléctricos la transmisión calorífica se explica por medio de los *fonones*, cuantos de energía de las ondas elásticas o de las vibraciones de las redes interatómicas (*). En los líquidos y gases la conducción se realiza gracias a los choques moleculares de aquellas moléculas de mayor energía cinética sobre las menos energéticas. En todos los casos citados *hay un transporte de energía, pero no de materia*.

Cuando el cuerpo caliente se halla rodeado de un fluido se producen en éste cambios de densidad y, en consecuencia, flujos de corriente que transmiten la energía calorífica de unos puntos a otros con un transporte real de las partículas calentadas. Esta forma de transmitirse el calor recibe el nombre de *convección calorífica* y es típica de los líquidos y gases. En este caso existe a la vez un transporte de energía y de materia debido al concurso simultáneo de la gravedad y de los cambios de densidad. Si el cambio de temperatura del fluido no altera su densidad, como sucede con el agua en las proximidades de los 4° C, no se forman las corrientes de convección. Tampoco existe este tipo de transmisión calorífica en ausencia de gravedad, como ocurre en el interior de un satélite artificial en órbita.

La transmisión del calor por *radiación* no exige la presencia de materia. El calor es transmitido como una onda *electromagnética* de una forma semejante a la propagación de la luz a la velocidad de $3 \cdot 10^8$ m/s. Antiguamente, y de acuerdo con la teoría del calórico, la energía perdida por un cuerpo a causa de la radiación se denominaba *calor radiante*. Desde

(*) El concepto de fonón es análogo al del fotón en la radiación electromagnética, y en ambos casos el cuanto vale $h\nu/2\pi$.

el momento que sabemos que, en esencia, esta energía así transmitida en forma de onda no difiere de la energía luminosa más que por su frecuencia, es preferible hablar de radiación térmica. Esta radiación electromagnética se emite en todas direcciones, y cuando incide sobre otro cuerpo, una parte puede reflejarse, otra transmitirse y otra absorberse. Si la radiación incidente es de tipo térmico, es decir, si es de la longitud de onda adecuada, la energía absorbida estará presente en el cuerpo receptor en forma de calor. El estudio de su naturaleza cae, por tanto, dentro de la óptica o del electromagnetismo; más adelante trataremos de sus relaciones con la temperatura (cap. 28).

A primera vista puede suponerse que los principios de la transmisión del calor pueden deducirse de las leyes básicas de la termodinámica. Sin embargo, como el flujo de calor es el resultado de un gradiente o desequilibrio de temperaturas, su tratamiento cuantitativo no puede descansar en la termodinámica clásica, restringida fundamentalmente al estudio de estados de equilibrio. El mismo razonamiento se aplica a otros tipos de fenómenos de transporte, cuyo estudio efectuaremos posteriormente en el capítulo 25.

8.2. Regímenes estacionario y transitorio.—En la solución de los problemas de transmisión de calor hay que distinguir si el proceso es *estacionario* o *transitorio*. Cuando el flujo térmico en un sistema no varía con el tiempo, la temperatura en cualquier punto también es independiente del tiempo y el régimen es *estacionario*. En estas condiciones el flujo de calor entrante en cualquier punto del sistema debe ser exactamente igual al flujo saliente y no hay variación alguna en la energía interna.

El régimen se dice que es *transitorio* o no estacionario cuando la temperatura en los distintos puntos del sistema cambia con el tiempo. El cambio de temperatura supone una variación de energía interna del sistema. Estos problemas son más complejos y a menudo sólo tienen solución por métodos aproximados. Los encontramos durante los períodos de calentamiento de una caldera, enfriamiento de una bombilla al dejar de lucir, etc.

Un caso especial de flujo no estacionario tiene lugar cuando el sistema se somete a una variación periódica en el flujo de calor. En este caso la temperatura de cualquier punto del sistema vuelve periódicamente al mismo valor. Problemas típicos son la variación de temperatura del suelo por efectos del calentamiento durante el día y enfriamiento durante la noche o el flujo de calor en las paredes del cilindro de un motor de explosión cuando la temperatura de los gases dentro del cilindro cambia periódicamente.

8.3. Conductividad calorífica: ley de Fourier.—Consideremos un sólido homogéneo e isótropo (*) como el que se indica en la figura 8.1. Si la

(*) Un medio es *homogéneo* si su conductividad no varía de punto a punto dentro del mismo y *heterogéneo* si existe tal variación. Cuando la conductividad es la misma en las tres direcciones del espacio se dice que es *isotrópico*, mientras que si existe variación direccional de la conductividad se dice que es *anisotrópico*. Ciertos materiales que constan de una estructura fibrosa exhiben carácter anisotrópico; por ejemplo, la madera y el asbesto. Los materiales de estructura porosa, como la lana o el corcho, son ejemplo de medios heterogéneos.

superficie exterior del sólido se calienta o enfría, ¿cuál es el flujo calorífico que se transmite a través de una superficie S interior de dicho sólido? Tomemos una lámina elemental de dicho sólido de espesor dx en la dirección x normal a S . Si la diferencia de temperaturas entre las caras anterior y posterior es dt , el flujo calorífico ϕ , a través de dicha superficie es, según la ley de Fourier:

$$\phi_x = \left(-\frac{d'Q}{d\tau} \right)_x = -k S(x) \frac{dt}{dx} \quad [8.1]$$

en donde $d'Q$ es el calor conducido según la dirección x en el intervalo de tiempo $d\tau$ a través de $S(x)$; k es una propiedad del cuerpo, función de la temperatura, denominada *conductividad térmica*, y dt/dx es el gradiente de temperaturas. La inversa de k se llama *resistividad térmica*. El signo menos indica que el flujo calorífico se dirige en el sentido de las temperaturas decrecientes (fig. 8.2).

El proceso [8.1], en el que la

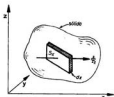


Fig. 8.1.—Flujo de calor a través de un sólido.

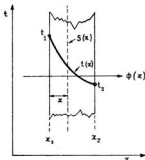


Fig. 8.2.—Fenómeno elemental de la conducción.

temperatura t aparece en función de las coordenadas x (espacio) y τ (tiempo), corresponde a un estado *transitorio*, en contraste con la conducción estacionaria en que t es función exclusiva de x .

En el estado transitorio de la conducción del calor, el flujo entrante en un instante determinado no es igual al flujo saliente, y el primer principio de la termodinámica nos indica que esta diferencia debe invertirse en incrementar la energía interna del elemento; por unidad de tiempo será:

$$\frac{dU}{d\tau} = \rho dVc \frac{dt}{d\tau}$$

siendo ρ la densidad del material, dV su volumen, c el calor específico y dt la variación de temperatura experimentada por esta causa en el tiempo $d\tau$.

En un medio isótropo en el que la temperatura varía en las tres direcciones del espacio se cumple una ecuación análoga a la [8.1] para las direcciones y, z :

$$\phi_y = -kS(y) \frac{dt}{dy} \quad ; \quad \phi_z = -kS(z) \frac{dt}{dz} \quad [8.2]$$

Estas relaciones, junto con la [8.1], corresponden a las componentes de la ecuación vectorial:

$$\phi = -kS \nabla t \quad [8.3]$$

o forma tridimensional de la ley de Fourier. ∇t es el gradiente de temperatura.

Veamos algunos ejemplos sencillos de conducción unidimensional estacionaria que pueden resolverse con ayuda de la ecuación [8.1]:

a) *Problema del muro*.—Aplicamos la ecuación de Fourier al caso de un muro de paredes planas y paralelas de espesor a , entre cuyos extremos se aplica una diferencia de temperaturas $t_1 - t_2$ (fig. 8.3). Cuando el flujo es estacionario (independiente de τ) el gradiente de temperaturas será constante y la temperatura es una función lineal de x . En efecto, por integración de la ecuación:

$$dt/dx = C \quad (C = \text{constante}) \quad [8.4]$$

resulta: $t = Cx + C'$, en donde C y C' son dos constantes cuyos valores pueden deducirse sabiendo que para $x = 0$, $t = t_1$ y que para $x = a$, $t = t_2$; así resulta $C' = t_1$ y $C = (t_2 - t_1)/a$. Por tanto:

$$t = t_1 - \frac{t_1 - t_2}{a} x \quad [8.5]$$

ecuación de una recta cuya pendiente crecerá con la diferencia de temperaturas que existe entre las superficies extremas del muro.

La ecuación [8.3] puede escribirse en este caso en la forma:

$$\phi = -kS \frac{t_2 - t_1}{a} = \frac{t_1 - t_2}{a/kS} \quad [8.6]$$

que recuerda formalmente la ley de Ohm de los conductores eléctricos; ϕ desempeña un papel análogo al de la intensidad eléctrica; $t_1 - t_2$ recuerda la diferencia de potencial entre los extremos del conductor, y el denominador de [8.6], la resistencia eléctrica. Recordando que esta última vale $l/\sigma S$, siendo l la longitud, σ la conductividad eléctrica y S la sección del conductor, la semejanza todavía es mayor. Por ello la fórmula [8.6] se denomina *ley de Ohm de la calorimetría* y el cociente $a/kS = R$ se llama *resistencia térmica* del muro. En los problemas técnicos esta resistencia

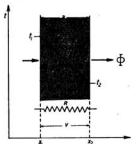


Fig. 8.3.—Flujo de calor a través de un muro y analogía eléctrica.

se mide tomando como unidad el *ohm térmico*, que representa la resistencia al paso del calor que ofrece un cuerpo cuando la diferencia de temperatura de 1° C entre sus extremos supone el paso de un joule de energía calorífica cada segundo. La inversa de R se denomina *conductancia térmica* del material. El valor práctico de esta *analogía eléctrica* se estudiará más adelante (sec. 8.5).

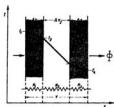


Fig. 8.4. — Problema del muro compuesto y analogía eléctrica.

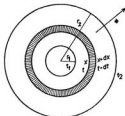


Fig. 8.5. — Flujo a través de una esfera.

Ejercicio 1.—Supongamos un muro compuesto de tres materiales distintos de espesores Δx_1 , Δx_2 y Δx_3 y diferentes conductividades k_1 , k_2 , k_3 . Las temperaturas extremas son t_1 y t_3 . ¿Cuánto vale el flujo calorífico a través del muro? (fig. 8.4).

Solución.—Al establecerse el régimen permanente, el flujo a través de las distintas porciones del muro será el mismo, y por tanto, llamando t_2 y t_4 a las temperaturas correspondientes a las superficies interiores entre los muros, resulta:

$$\phi = k_1 S \frac{t_1 - t_2}{\Delta x_1} = k_2 S \frac{t_2 - t_4}{\Delta x_2} = k_3 S \frac{t_4 - t_3}{\Delta x_3} \quad [8.7]$$

Sumando los numeradores de estas fracciones por una parte y los denominadores por otra y dividiendo ambas sumas, resulta el valor pedido:

$$\phi = \frac{S(t_1 - t_3)}{\Sigma(\Delta x_i/k_i)} \quad [8.8]$$

en donde puede verse que las resistencias térmicas de los cuerpos en serie son aditivas, lo mismo que ocurre con las resistencias eléctricas.

El gradiente de temperaturas no es constante a través de todo el muro, sino que varía bruscamente al pasar de un material a otro.

b) *Flujo radial a través de dos esferas concéntricas.*—Sean r_1 y r_2 los radios de dos esferas concéntricas que limitan el material conductor a temperaturas t_1 y t_2 constantes y consideremos el flujo saliente a través de la capa esférica de espesor comprendido entre x y $x + dx$ (fig. 8.5). En régimen estacionario será:

$$\phi = -k 4\pi x^2 (dt/dx) \quad [8.9]$$

o sea:

$$(\phi/x^2) dx = -4k\pi dt$$

e integrando:

$$\phi \left(-\frac{1}{x} \right)_{r_1}^{r_2} = -4k\pi(t_2 - t_1) \quad [8.10]$$

Por tanto:

$$\phi = 4k\pi \frac{r_1 r_2}{r_2 - r_1} (t_1 - t_2) \quad [8.11]$$

c) *Flujo radial a través de un tubo cilíndrico.*—La misma figura 8.5 puede representar ahora la sección de un tubo de material de conductividad térmica k y longitud l , siendo las temperaturas y los radios de los cilindros interior y exterior los mismos que en el caso anterior. En régimen permanente el flujo de calor a través de la superficie de una capa cilíndrica de radio x será:

$$\phi = -k \cdot 2\pi x l (dt/dx) \quad [8.12]$$

o sea:

$$\phi (dx/x) = -2k\pi l dt \quad [8.13]$$

e integrando entre los límites r_1 y r_2 :

$$\phi \ln (r_2/r_1) = -2k\pi l (t_2 - t_1) = 2k\pi l (t_1 - t_2) \quad [8.14]$$

Por tanto:

$$\phi = 2\pi k l \frac{t_1 - t_2}{\ln (r_2/r_1)} \quad [8.15]$$

Los casos *a*, *b*, *c* pueden reducirse a uno solo sin más que aplicar la ecuación de Fourier a una conducción unidimensional limitada por paredes paralelas en la cual el área $S(x)$, normal a la dirección de flujo, y la conductividad térmica $k(t)$ varían a lo largo de la trayectoria del flujo calorífico. En régimen estacionario ϕ es constante y la ecuación de Fourier [8.1] puede escribirse en la forma:

$$\phi \int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{S(x)} = - \int_{t_1}^{t_2} k(t) dt = \int_{t_2}^{t_1} k(t) dt$$

Definiendo un coeficiente de conductividad térmica medio $k_m(t)$ en la forma:

$$k_m = \frac{1}{t_1 - t_2} \int_{t_2}^{t_1} k(t) dt$$

resulta:

$$\phi = \frac{k_m (t_1 - t_2)}{\int_{x_1}^{x_2} dx/S(x)}$$

ecuación que se convierte en las [8.4], [8.11] y [8.15] sin más que especificar la geometría del conductor y las temperaturas en los límites.

8.4. Consideraciones sobre la conductividad térmica.—La conductividad térmica de un cuerpo varía con la temperatura, incrementándose ligeramente cuando ésta crece. No obstante, puede considerarse prácticamente constante dentro de un muro, siempre que la diferencia de temperatura entre sus extremos no sea demasiado grande.

Las impurezas hacen variar extraordinariamente la conductividad térmica de un metal. Igualmente se observa un cambio brusco en el valor de k cuando una sustancia cambia de estado. Así, por ejemplo, en el agua el valor de k pasa de 0'0014 al estado líquido a 0'004 al estado sólido.

Es interesante destacar el hecho deducido experimentalmente de que para la mayor parte de los metales existe una estrecha relación entre las conductividades térmica y eléctrica, de tal modo que el cociente k/σ es aproximadamente constante (*ley de Wiedemann-Franz*). La evidencia de este resultado sugiere que ambas conductividades son debidas al mismo mecanismo (*teoría de Drude*). En el caso de la electricidad, la propagación se explica suponiendo la existencia de electrones libres en el metal que se desplazan en dirección opuesta a la del campo eléctrico. Considerando que estos electrones forman parte de un «gas electrónico» en equilibrio térmico con las moléculas de la sustancia y utilizando la teoría cinética de los gases se ha podido explicar la ley de Ohm de un modo satisfactorio. De igual modo puede suponerse también que los agentes de la conductividad térmica en los metales son también los electrones libres y la existencia de un gradiente de temperatura entre dos puntos da lugar a un flujo de energía calorífica conducida por estos electrones como si se tratara de las moléculas de un gas. Aplicando la teoría cinética de este modo se encontró que:

$$k/\sigma = (\pi^2 K^2 / 3e^2) T \quad (\text{ley de Wiedemann-Franz}) \quad [8.16]$$

en donde K = constante de Boltzmann, e = carga del electrón y T = temperatura absoluta. La constante de proporcionalidad que multiplica a T se denomina *número de Lorenz*, L , y dentro de un amplio margen de temperaturas (*) vale:

$$L = k/\sigma T = \pi^2 K^2 / 3e^2 = 2'45 \cdot 10^{-8} \text{ watt-ohm/grad}^2$$

Un punto débil en el argumento (que justifica pequeñas diferencias experimentales) reside en aplicar las mismas leyes de equipartición a los electrones que a los átomos o moléculas de la sustancia. Si efectivamente esto fuera cierto, la energía de estos electrones jugaría un importante papel en los calores específicos de los metales, y la realidad es que los resultados experimentales demuestran claramente que las sustancias no conductoras (es decir, las sustancias que no posean electrones libres presentes) tienen los mismos calores atómicos que las conductoras. Estas dificultades

(*) A temperaturas muy bajas (—269'4° C para el mercurio) los metales se hacen superconductores de la electricidad, pero no del calor, y por tanto, L varía rápidamente con T en las proximidades de la región de superconducción.

han sido superadas al aplicar las nuevas mecánicas cuánticas que consideran a los electrones libres como un *gas degenerado*, problema que estudiaremos más detalladamente en el capítulo 29.

El coeficiente k no es forzosamente una constante. Puede depender de las coordenadas x, y, z por el hecho de que k depende de la temperatura y ésta es función de la posición y del tiempo. Ahora bien, si k depende de la dirección, como ocurre en el caso de un cristal distinto del cúbico, la conductividad se llama *anisótropa* y la ley de Fourier [8.1] toma la forma:

$$\phi_x = - \left(k_{11} \frac{\partial t}{\partial x} + k_{21} \frac{\partial t}{\partial y} + k_{31} \frac{\partial t}{\partial z} \right) S$$

$$\phi_y = - \left(k_{12} \frac{\partial t}{\partial x} + k_{22} \frac{\partial t}{\partial y} + k_{32} \frac{\partial t}{\partial z} \right) S$$

$$\phi_z = - \left(k_{13} \frac{\partial t}{\partial x} + k_{23} \frac{\partial t}{\partial y} + k_{33} \frac{\partial t}{\partial z} \right) S$$

que en forma vectorial se escribiría en la forma:

$$\phi = - \mathbf{k} \cdot \nabla t$$

en donde \mathbf{k} es el tensor conductividad; los componentes de este tensor, k_{11}, k_{12}, \dots se denominan *coeficientes de conductividad*.

Las superficies isotermales que rodean un foco calorífico aislado son esféricas si el sólido es isotrópico y elipsoidales si el sólido es anisótropo. Los ejes de estos elipsoides, denominados *ejes térmicos* del cristal, coinciden con los ejes cristalográficos de simetría.

La conductividad anisótropa puede comprobarse con la siguiente experiencia: Se corta una tabla de madera paralelamente a sus fibras y se lija hasta que su espesor sea uniforme. Una de sus caras se recubre con una delgada capa de cera de parafina. Si se dispone horizontalmente con la cera encima y se aplica un soldador eléctrico en un punto de la cara posterior, la cera fundirá en forma elíptica con su centro en el punto de aplicación y con el eje mayor en la dirección de las fibras. En cambio, si la tabla se corta transversalmente a las fibras y se repite la experiencia se ve que la cera funde por círculos, demostrando que la conductividad es isotrópica. El mismo fenómeno puede observarse en una lámina de yeso recubierta de cera.

8.5. Ecuación general de conducción térmica en un sólido isotrópico.—

Las ecuaciones [8.1], [8.2] y [8.3] son útiles para describir la distribución de temperaturas a través de un sólido conductor en función de un flujo unidimensional. En su forma más general el problema de conducción del calor consiste en determinar en cada punto del sólido la función $t(x, y, z, \tau)$; es decir, la distribución de temperaturas en el tiempo y en el espacio, cuando la superficie del sólido se ha sometido a unas condiciones límites conocidas. Para ello consideremos un sólido como el de la figura 8.6

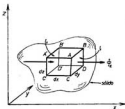


Fig. 8.6. — Conducción térmica en un sólido isotrópico.

y tomemos en él un paralelepípedo de dimensiones elementales dx , dy , dz , con caras paralelas a los planos coordenados de un sistema de ejes trirrectangulares elegidos arbitrariamente. Consideraremos que el proceso tiene lugar antes de alcanzarse el régimen estacionario. Establezcamos el balance energético en este elemento entre el calor que penetra y el que sale a través de sus distintas caras y el que permanece en forma de energía interna dando lugar a una variación de su temperatura.

Sea t la temperatura en el centro de este elemento en el tiempo τ . Las temperaturas t_1 y t_2 en dos caras opuestas, tales como la $ABCD$ y la $A'B'C'D'$ serán, respectivamente:

$$t_1 = t - \frac{\partial t}{\partial x} \cdot \frac{dx}{2} \quad ; \quad t_2 = t + \frac{\partial t}{\partial x} \cdot \frac{dx}{2} \quad [8.17]$$

Los valores de los gradientes de temperatura en estas caras serán:

$$\frac{\partial t_1}{\partial x} = \frac{\partial t}{\partial x} - \frac{1}{2} \frac{\partial^2 t}{\partial x^2} \cdot dx \quad ; \quad \frac{\partial t_2}{\partial x} = \frac{\partial t}{\partial x} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 t}{\partial x^2} \cdot dx \quad [8.18]$$

cuya diferencia es:

$$\frac{\partial t_1}{\partial x} - \frac{\partial t_2}{\partial x} = - \frac{\partial^2 t}{\partial x^2} dx \quad [8.19]$$

Si la conductividad térmica de la sustancia es k , el flujo de calor que sale del elemento por la cara $ABCD$ es, en virtud de [8.1]:

$$\phi_{1x} = -k dy dz (\partial t_1 / \partial x)$$

y por la cara opuesta entra:

$$\phi_{2x} = -k dy dz (\partial t_2 / \partial x)$$

y la diferencia neta (flujo entrante menos saliente), teniendo en cuenta [8.19], será:

$$(\phi_2 - \phi_1)_x = k dy dz \left(\frac{\partial t_1}{\partial x} - \frac{\partial t_2}{\partial x} \right) = -k \frac{\partial^2 t}{\partial x^2} dx dy dz \quad [8.20]$$

Expresiones análogas relacionan las componentes y , z , o sea:

$$(\phi_2 - \phi_1)_y = -k \frac{\partial^2 t}{\partial y^2} dx dy dz \quad [8.21]$$

$$(\phi_2 - \phi_1)_z = -k \frac{\partial^2 t}{\partial z^2} dx dy dz \quad [8.22]$$

Sumando las ecuaciones [8.20], [8.21] y [8.22] resulta:

$$\phi = -k \left(\frac{\partial^2 t}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 t}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 t}{\partial z^2} \right) dx dy dz \quad [8.23]$$

siendo ϕ la cantidad de calor que se invierte por unidad de tiempo en elevar la temperatura del elemento de volumen antes de alcanzar el régimen estacionario. Por consiguiente, si llamamos c al calor específico del cuerpo y ρ a la densidad, tendremos, en valor absoluto:

$$k \left(\frac{\partial^2 t}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 t}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 t}{\partial z^2} \right) dx dy dz = c\rho dx dy dz \frac{dt}{d\tau} \quad [8.24]$$

y simplificando:

$$\frac{dt}{d\tau} = \frac{k}{c\rho} \left(\frac{\partial^2 t}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 t}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 t}{\partial z^2} \right) \quad [8.25]$$

ecuación general de conducción del calor de Fourier para un sólido isotrópico con conductividad térmica constante. Describe en forma diferencial la dependencia de la temperatura en el sólido con las coordenadas x, y, z y con el tiempo, τ . La expresión $k/c\rho$ se denomina *difusividad térmica* D y depende exclusivamente de la naturaleza del sólido. La expresión entre paréntesis es la *laplaciana de t* , $\nabla^2 t$, con lo cual [8.25] toma la forma abreviada:

$$\frac{dt}{d\tau} = D \nabla^2 t \quad [8.26]$$

En régimen estacionario, la temperatura t en cualquier punto será independiente del tiempo, $dt/d\tau = 0$ y la ecuación [8.26] se reduce a:

$$\nabla^2 t = 0 \quad [8.27]$$

que es la misma *ecuación de Laplace* de electrostática, sustituyendo la temperatura por el potencial eléctrico V , la cual se cumple en el interior de un conductor donde la densidad de carga es nula. Igualmente coincide formalmente con la ecuación del potencial de velocidades de un fluido incompresible desprovisto de viscosidad.

Esta ecuación diferencial de Laplace nos expresa una propiedad característica del régimen estacionario de conducción térmica: *la distribución de temperatura dentro del cuerpo no depende de ninguna propiedad física del material del que está constituido.*

En un campo plano (por ejemplo, el flujo bidimensional en una sección

TRANSMISION DEL CALOR

transversal a un cuerpo prismático indefinido) uno de los términos del primer miembro de [8.27] desaparece:

$$\frac{\partial^2 t}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 t}{\partial y^2} = 0 \quad [8.28, a]$$

y en el caso de un campo lineal unidimensional:

$$\frac{\partial^2 t}{\partial x^2} = 0 \quad [8.28, b]$$

Las ecuaciones [8.26], [8.27] y [8.28] se aplican a regiones en que no hay fuentes ni sumideros de calor. En el caso de que en el interior del conductor se engendre (o se absorba) cierta cantidad de calor \dot{q} por unidad de volumen y de tiempo (*conducción viva*), la ecuación [8.24] debería escribirse en la forma:

$$k \nabla^2 t + \dot{q} = c_p \frac{dt}{d\tau}$$

y en régimen estacionario la [8.27] se convierte en:

$$\nabla^2 t = -\frac{\dot{q}}{k} \quad (\text{ecuación de Poisson})$$

8.6. Estudio de la distribución de temperaturas en un sólido por simulación analógica (*).—Ya vimos en la sección 8.3 la gran semejanza que existe entre la ley de Fourier aplicada a un muro plano y la ley de Ohm. Las analogías eléctrico-térmicas que se deducen de esta semejanza vienen resumidas en la tabla 8.1:

TABLA 8.1

Analogías entre magnitudes térmicas y eléctricas

Campo térmico	Campo eléctrico
Calor	Carga.
Flujo de calor	Intensidad.
Conductividad térmica	Conductividad eléctrica.
Resistencia térmica	Resistencia eléctrica.
Capacidad calorífica	Capacidad eléctrica.
Diferencia de temperatura.	Diferencia de potencial.

En ambos sistemas el producto de la capacidad por la resistencia tiene las dimensiones de un tiempo.

(*) Si se desea estudiar con más amplitud este tema, véase, por ejemplo, W. J. KARPLUS, *Analog Simulation*, McGraw-Hill, 1958.

Las ventajas de la analogía eléctrica son evidentes. El flujo calorífico es difícil de medir y de controlar. En cambio, la electricidad se ajusta bien a las medidas experimentales y la intensidad y el potencial son magnitudes fáciles de determinar y de mantener en límites fijos.

En problemas bidimensionales estacionarios puede utilizarse como modelo a escala papel conductor grafitado (comercialmente, «teledeltos») y una sonda móvil permite la exploración en cualquier punto de la superficie. Los puntos de igual potencial se localizan mediante un potenciómetro. En la figura 8.7 se representa el caso de un horno de cámara circular con una envuelta aislante de forma rectangular. Siempre que el modelo presenta ejes de simetría el modelo puede simplificarse limitándose a estudiar la parte limitada por dichos ejes. Las partes del contorno del modelo en papel «teledeltos» se bordean por pequeñas bandas de una laca que contiene una suspensión de plata y sobre estas bandas se fijan los electrodos. En estas condiciones, para una determinada posición del potenciómetro, se buscan mediante el lápiz sonda *S* varios puntos del papel que se encuentran a igual potencial que el punto *c*, los cuales se reconocen porque la aguja del instrumento de medida marca cero. El lugar geométrico de estos puntos es una línea isoterma (equipotencial). Esta determinación se repite para distintas posiciones del potenciómetro, y el campo de potenciales en el modelo traduce el de temperaturas en la pared térmica.

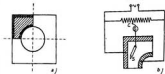


Fig. 8.7.—a) Modelo de horno de cámara circular. b) Uso del papel «teledeltos» para estudiar la distribución de temperaturas.

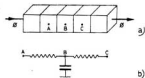


Fig. 8.8.—Representación analógica por medio de una red de resistencias y condensadores de la conducción térmica en una barra aislada en régimen transitorio. La barra se descompone en porciones, cada una de las cuales es estimulada por el elemento en «T» de la figura b).

lor (fig. 8.8) (*método de Beuken*). La exploración de los potenciales eléctricos en cada uno de los nodos de la red permite conocer la temperatura en el dominio térmico.

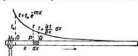
8.7. Flujo lineal de calor en una barra.—Supongamos una barra larga de material uniforme, por ejemplo, un metal, calentada uniformemente por un extremo y rodeada por un material aislante de modo que no escapa calor por radiación. Podemos imaginar que el proceso tiene lugar antes de que se alcance el régimen estacionario como una *onda térmica* que avanza a lo largo de la barra. La temperatura *t* en cualquier punto, *P*

(fig. 8.9), es una función tanto de la distancia al origen, $OP = x$, como del tiempo τ . Sin embargo, al cabo de un cierto tiempo la distribución de temperaturas se hace estacionaria. En estas condiciones se cumple la ecuación [8.28, b], es decir:

$$\frac{\partial^2 t}{\partial x^2} = 0$$

y por tanto, $dt/dx = \text{constante}$, de acuerdo con la fórmula [8.5], que corresponde a la distribución lineal de temperaturas en el interior de un muro.

Sin embargo, el problema en general es más complejo, debido a las pérdidas superficiales de calor, especialmente por convección y radiación.



Estas pérdidas pueden calcularse en primera aproximación admitiendo que por unidad de tiempo son proporcionales a la superficie, ds , y al exceso de temperatura, t , sobre la ambiente:

$$\phi' = E t ds$$

Fig. 8.9. — Flujo lineal de calor a lo largo de una barra.

en donde E es el llamado *coeficiente de emisión por convección y radiación*. Si llamamos p al perímetro de la sección de la barra, la pérdida de calor experimentada cada segundo por la superficie del conductor no protegido contra la radiación en el elemento de longitud dx sería:

$$\phi' = E p t dx \quad [8.29]$$

Por tanto, el calor requerido por segundo para elevar la temperatura de la barra en esa porción en dt (*) grados sería:

$$A \rho c dx (\partial t / \partial \tau) + E p t dx$$

en donde A es la sección de la barra, ρ su densidad y c el calor específico; es decir, la ecuación [8.24] quedará modificada en la forma:

$$k A \frac{d^2 t}{dx^2} dx = A \rho c dx \frac{dt}{d\tau} + E p t dx \quad [8.30]$$

Dividiendo por el producto $k A dx$ y recordando que $D = k/\rho c$ resulta:

$$\frac{d^2 t}{dx^2} = \frac{1}{D} \frac{dt}{d\tau} + \frac{E p}{k A} t \quad [8.31]$$

que será la ecuación diferencial que corresponde a la distribución de temperaturas en cada punto y cada instante en el interior de una barra.

(*) Si bien t indicaba previamente la temperatura real, ahora representa el exceso de temperatura sobre la ambiente, lo que no afecta al problema, por aparecer en todo caso en forma de una diferencia dt .

Su integración se simplifica para el caso de régimen permanente. Entonces $dt/d\tau = 0$, y resulta:

$$\frac{d^2t}{dx^2} = \frac{Ep}{kA} t = m^2 t \quad [8.32]$$

siendo $m^2 = Ep/kA$, una constante que depende de las características físicas y geométricas de la barra.

La solución completa de [8.32] es:

$$t = C_1 e^{mx} + C_2 e^{-mx} \quad [8.33]$$

en donde C_1 y C_2 son dos constantes a determinar por las condiciones en los límites:

En efecto, $t = 0$ para $x = \infty$; luego $C_1 = 0$

Igualmente, $t = t_0$ para $x = 0$; luego $C_2 = t_0$

Por consiguiente, la ecuación [8.33] toma la forma:

$$t = t_0 e^{-mx} \quad [8.34]$$

en donde t_0 es el exceso de la temperatura del origen sobre la ambiente. La distribución de temperaturas a lo largo de la barra será una distribución exponencial que se ajusta a la ecuación [8.34] (fig. 8.7).

8.8. Medida de la conductividad térmica de un material en forma de barra.

a) *Método de Despretz*.—Aplicando la ecuación [8.34] a tres puntos de la barra de temperaturas sobre la ambiente t_1 , t_2 y t_3 , situados a distancias consecutivas iguales, respectivamente $x - \alpha$, x y $x + \alpha$, del extremo caliente resulta:

$$t_1 = t_0 e^{-m(x-\alpha)} \quad ; \quad t_2 = t_0 e^{-mx} \quad ; \quad t_3 = t_0 e^{-m(x+\alpha)}$$

sumando la primera y tercera ecuación y dividiendo por la segunda, tenemos:

$$(t_1 + t_3)/t_2 = e^{m\alpha} + e^{-m\alpha} = 2n$$

siendo n el coseno hiperbólico de argumento $m\alpha$.

Multiplicando esta ecuación en ambos miembros por $e^{m\alpha}$ resulta:

$$e^{2m\alpha} - 2n e^{m\alpha} + 1 = 0$$

ecuación de segundo grado de la forma:

$$Z^2 - 2n Z + 1 = 0$$

en donde $Z = e^{m\alpha}$. Su solución es:

$$Z = n \pm \sqrt{n^2 - 1} = e^{m\alpha}$$

y por tanto:

$$m\alpha = \ln(n \pm \sqrt{n^2 - 1})$$

Como e^m ha de ser siempre positivo, debemos rechazar el signo menos de la ecuación anterior, ya que de acuerdo con las condiciones de la experiencia, $n = (t_1 + t_2)/2 t_3 > 1$ (si el gradiente fuera lineal sería $t_1 + t_2 = 2 t_3$).

Si tomamos el signo negativo ($n - \sqrt{n^2 - 1}$) se hace menor que la unidad, en contra de lo supuesto.

Por tanto, sustituyendo m por su valor $m = \sqrt{Ep/kA}$ resulta:

$$\sqrt{Ep/kA} a = \ln(n + \sqrt{n^2 - 1}) \quad [8.35]$$

Por consiguiente, si consideramos dos barras de metales distintos de igual perímetro, p , sección transversal A y recubiertas exteriormente de un mismo barniz para que el coeficiente de emisión E sea el mismo, y las calentamos en iguales condiciones por sus extremos hasta conseguir el régimen estacionario, tendremos:

$$2n = \frac{t_1 + t_2}{t_3} \quad \text{y} \quad 2n' = \frac{t'_1 + t'_2}{t'_3}$$

siendo t_1, t_2, t_3 las lecturas correspondientes a la primera barra en tres puntos separados por distancias iguales y t'_1, t'_2, t'_3 las referentes a la segunda. Aplicando consecutivamente la ecuación [8.35] a las dos barras y dividiendo resulta:

$$\frac{k}{k'} = \left[\frac{\ln(n' + \sqrt{n'^2 - 1})}{\ln(n + \sqrt{n^2 - 1})} \right]^2$$

que permite resolver k' cuando se conoce k y viceversa (*método de Despretz*).

b) *Método de Ingenhausz*.—Un método aproximado de comparar las conductividades térmicas de materiales en forma de barras delgadas fue ideado por Ingenhausz. Las barras tienen dimensiones idénticas y se han recubierto de un barniz para que posean el mismo coeficiente de emisión. En estas condiciones se les da una capa exterior de cera y se sitúan sus extremos en un recipiente con un baño de agua, como indica la figura 8.10, a una temperatura constante que puede ser la de ebullición. Al alcanzarse las condiciones estacionarias se miden las longitudes l_1, l_2 , etc., de cera fundida.

Apliquemos la ecuación [8.34] a cada una de las barras:

$$t' = t_0 e^{-m_1 l_1} \quad ; \quad t' = t_0 e^{-m_2 l_2} \quad ; \quad \text{etc.}$$

en donde t_0 es la temperatura del baño de agua y t' el punto de fusión de la cera. Por tanto:

$$m_1 l_1 = m_2 l_2 = \dots$$

y recordando que:

$$m_1 = \sqrt{Ep/k_1 A} \quad ; \quad m_2 = \sqrt{Ep/k_2 A}, \text{ etc., tenemos:}$$

$$k_1/l_1^2 = k_2/l_2^2 = \dots$$

es decir, las conductividades de las diferentes sustancias son proporcionales a los cuadrados de las longitudes a lo largo de las cuales se funde la cera. Conocida una de ellas, k_1 , y midiendo l_1, l_2, \dots , con ayuda de la expresión anterior se calculan las restantes.

Una versión moderna de la experiencia de Ingenhausz puede verse en la figura 8.11. Las temperaturas iguales en puntos O_1 y O_2 de las barras son indicadas por un par termoelectrico cuando éste indica una f. e. m.

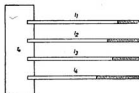


Fig. 8.10.—Experiencia de Ingenhausz

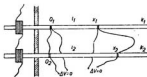


Fig. 8.11.— Aparato para comparar conductividades térmicas de dos barras metálicas. El calentamiento se realiza eléctricamente mediante bobinas idénticas.

igual a cero con las soldaduras en estos puntos que se toman como origen. Otro par se dispone con las soldaduras en x_1 y x_2 hasta que desaparece la f. e. m. Entonces x_1 y x_2 están a igual temperatura y se cumple la condición de proporcionalidad indicada.

8.9. Ondas térmicas.—La solución de la ecuación:

$$\frac{d^2 t}{dx^2} = \frac{1}{D} \frac{dt}{d\tau}$$

para t en función de las variables independientes x y τ depende de la distribución original de temperaturas ($\tau = 0$) y de la forma en que varía la temperatura en el origen ($x = 0$). Vamos a suponer que el extremo de la barra (aislada para evitar pérdidas por radiación) está sometido a variaciones periódicas de temperatura dadas por la fórmula: $t = t_0 \cos \omega\tau$, en donde t_0 es el exceso de temperatura sobre el valor medio; t_0 , la amplitud de la variación, y ω , la pulsación; $\omega = 2\pi N$ (N = frecuencia). En un punto determinado de la barra al cabo del tiempo τ la temperatura variará según la ecuación $t = a \cos(\omega\tau - \epsilon)$, en donde a es la amplitud de la variación y ϵ/ω el tiempo de retraso que surge de la velocidad finita de propagación de la onda térmica a lo largo de la barra. Para resolver la ecuación diferencial ensayemos la solución $t = A \exp(\alpha x + i\beta\tau)$, siendo i la unidad imaginaria y A , α y β tres constantes a determinar. Al sustituir en la ecuación dada resulta:

$$i\beta = D\alpha^2 \quad ; \quad \text{o sea,} \quad \alpha = \pm \sqrt{i\beta/D} = \pm \sqrt{\beta/2D} (1 + i)$$

[téngase en cuenta que $(1 + i)^2 = 2i$, y por tanto: $\sqrt{i} = (1 + i)/\sqrt{2}$]

Sustituyendo este valor de α en la solución tenemos:

$$t = A \exp \left[\pm \sqrt{\beta/2D} (1 + i) x + i\beta\tau \right]$$

Como $t \neq \infty$ para $x = \infty$ (la temperatura no se incrementa indefinidamente al alejarnos del extremo caliente), debemos rechazar la raíz positiva; y separando las partes real e imaginaria resulta:

$$t = A \exp \left[-\sqrt{\beta/2D} x + i(\beta\tau - \sqrt{\beta/2D} x) \right]$$

o sea:

$$t = A \exp \left(-\sqrt{\beta/2D} x \right) \left[\cos (\beta\tau - \sqrt{\beta/2D} x) + i \operatorname{sen} (\beta\tau - \sqrt{\beta/2D} x) \right]$$

La ecuación anterior tiene un aspecto poco físico por el hecho de incluir la magnitud imaginaria i . La solución física se obtiene en estos casos prescindiendo de la parte imaginaria, resultando:

$$t = A \exp \left[-\sqrt{\beta/2D} x \right] \cos (\beta\tau - \sqrt{\beta/2D} x)$$

Para $x = 0$ esta ecuación se convierte en $t = A \cos \beta\tau$, y como habíamos supuesto que en estas condiciones $t = t_0 \cos \omega\tau$, resulta, evidentemente, $A = t_0$ y $\beta = \omega$. Por consiguiente, después de un gran número de ciclos (régimen periódicamente estacionario) la distribución de temperaturas en la barra en cualquier instante τ corresponde a la ecuación:

$$t = t_0 \exp \left(-\sqrt{\omega/2D} x \right) \cos (\omega\tau - \sqrt{\omega/2D} x)$$

típica de los movimientos armónicos amortiguados. El segundo término de la función coseno dividido por ω representa el tiempo de retraso que la variaciones anuales motivadas por el cambio de estaciones. En (*método de Angstrom*).

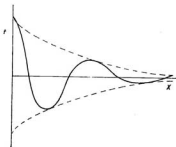


Fig. 8.12. — Distribución de temperatura en una barra sometida a un flujo periódico de calor (sin radiación).

La ecuación anterior es la de una *onda térmica armónica* que avanza a lo largo de la barra, amortiguándose progresivamente (fig. 8.12). Puede comprobarse que la velocidad de propagación es: $v = \sqrt{2D\omega}$, o sea, proporcional a la raíz cuadrada de la frecuencia. Esto indica que existe un fenómeno de *dispersión* y que los calentamientos de período corto penetran en el medio con mayor rapidez que los largos. Por otra parte, el coeficiente de amortiguamiento $\epsilon = \sqrt{\omega/2D}$ es tanto mayor cuanto más pequeño es el período. Este resultado ex-

plica un hecho bien conocido en geofísica: las variaciones diarias de temperatura penetran más rápidamente en el suelo, pero a menos profundidad que las variaciones anuales motivadas por el cambio de estaciones. En efecto, para las primeras $T_1 = 86400$ s. y $\varepsilon_1 = 0.15 \text{ cm}^{-1}$ (D vale $1/600$ para la tierra); en cambio, para las segundas $T_2 = 365 T_1$ y ε_2 es $\sqrt{365} = 19$ veces menor.

La longitud de onda de estas ondas térmicas será:

$$\lambda = \frac{v}{N} = \sqrt{2D\omega/N^2} = \sqrt{4\pi D/N}$$

Como la frecuencia N puede controlarse, si se mide la longitud de onda resultante (distancia entre máximos de temperatura), se puede determinar D de la ecuación anterior, y como

$$D = k/c_p$$

tenemos un nuevo método para determinar la conductividad térmica k (método de Angstrom).

Estas ondas son muy amortiguadas, pues al cabo de una longitud de onda la amplitud viene multiplicada por:

$$e^{-\sqrt{\omega/2D}} = e^{-2\pi} = 0.0025$$

8.10. Convección calorífica.—Como vimos en la sección 8.1, la convección puede definirse como el proceso según el cual el calor se transmite en un líquido o un gas como consecuencia del movimiento real de las partículas calentadas en su seno. Si este movimiento es debido al efecto de gravitación, en virtud de las diferencias de densidad, se llama *convección natural*. Si, por el contrario, el movimiento del fluido es producido por fuerzas exteriores, no conectadas con la temperatura del fluido, la convección es *forzada*. Un ejemplo de este segundo caso es el de un cuerpo caliente que se enfría por la acción de un ventilador en el seno de un fluido.

Las leyes de la transmisión por convección son extremadamente complejas. Cuando un cuerpo se enfría en el seno de un fluido el flujo calorífico depende de muchas causas: diferencia de temperaturas entre el fluido y el cuerpo; velocidad de desplazamiento del fluido; densidad, viscosidad, calor específico y conductividad térmica del fluido; naturaleza, forma, dimensiones y orientación del cuerpo. Como además las condiciones físicas del fluido dependen de la temperatura y de la presión, es lógico que el cálculo riguroso del flujo de convección no sea siempre factible y se tenga que recurrir a métodos experimentales.

Consideremos una pared plana vertical a temperatura t que se enfría por convección libre o forzada en el seno de un gas (el aire ambiente, por ejemplo) a temperatura t_0 . En un plano normal a la pared la temperatura del gas varía desde t hasta t_0 en una forma parecida a la indicada en la figura 8.13.



Fig. 8.13.—Enfriamiento de una pared plana en el seno de un fluido.

La resistencia térmica al intercambio de calor entre la pared y el gas puede suponerse concentrada en una película (*capa límite*) de gas de espesor dx , no perfectamente definida, pero que puede aproximarse extrapolando la distribución prácticamente lineal de temperaturas junto a la pared hasta alcanzar el valor t_s del gas. De este modo la ley de Fourier se aplicaría a la conducción térmica dentro de esta película en la forma:

$$\Phi = \frac{k}{dx} S (t - t_s)$$

siendo S la superficie de pared considerada y k la conductividad térmica del gas.

Debido a la dificultad que presenta la medida de dx es corriente incluir el cociente k/dx en un solo *coeficiente de convección*, h , con lo cual el flujo de calor convectivo en régimen estacionario viene dado por la expresión:

$$\Phi = hS (t - t_s)$$

Siguiendo la analogía con la ley de Ohm, la resistencia térmica R_c en un proceso convectivo será $R_c = 1/hS$. En el caso de convección natural h es una función de la raíz cuarta de Δt . Por ejemplo, para el caso de una lámina en posición vertical $h = 0.43 \cdot 10^{-4} (\Delta t)^{1/4}$ y la ecuación anterior toma la forma:

$$\Phi = 0.43 \cdot 10^{-4} s (\Delta t)^{1/4} \quad [8.36]$$

En el caso de convección forzada el estudio teórico de la convección crece en complejidad y es muy conveniente acudir a métodos de semejanza que se deducen a partir del análisis dimensional de las ecuaciones que fijan las condiciones del proceso. Como ejemplo exponemos el siguiente razonamiento que se atribuye a Raileigh. Supongamos que un conductor está sumergido en una corriente fluida que se mueve con velocidad v . Postulamos que el flujo de calor es función de las siguientes magnitudes:

Magnitud	Símbolo	Dimensiones
Dimensiones lineales del sólido.	l	L
Diferencia de temperatura entre el fluido y la superficie del sólido	t	θ
Velocidad del fluido.	V	LT^{-1}
Capacidad calorífica del fluido por unidad de volumen (*)	C	$ML^{-1}T^{-2}\theta^{-1}$
Conductividad térmica del fluido	k	$MLT^{-2}\theta^{-1}$

(*) El problema viene relacionado con el volumen del fluido que circula en contacto con el sólido y no con su masa. Por ello se utiliza la capacidad calorífica por unidad de volumen y, en cambio, no interviene la densidad.

Por consiguiente:

$$\Phi = l^a t^b V^c C^d k^e = L^a \theta^b (LT^{-1})^c (ML^{-1}T^{-2}\theta^{-1})^d (MLT^{-2}\theta^{-1})^e \quad [8.37]$$

Como las dimensiones del flujo calorífico son ML^2T^{-3} , igualando los coeficientes de la ecuación dimensional en ambos miembros, resulta:

$$\begin{aligned} \text{masa: } & 1 = y + z \\ \text{longitud: } & 2 = v + x - y + z \\ \text{tiempo: } & -3 = -x - 2y - 3z \\ \text{temperatura: } & 0 = w - y - z \end{aligned}$$

que por tratarse de un sistema de cuatro ecuaciones y cinco incógnitas podemos resolver, por ejemplo, en función de x :

$$v = 1 + x \quad ; \quad w = 1 \quad ; \quad y = x \quad ; \quad z = 1 - x$$

y sustituyendo en [8.37], resulta:

$$\phi = F^{1+x} V^x C^x k^{1-x} = k l t (VCl/k)^x$$

Como x es un número indeterminado y VCl/k carece de dimensiones, podemos escribir:

$$\phi = k l t F (VCl/k) \tag{8.38}$$

donde F indica una función arbitraria de VCl/k . Esta ecuación se modifica sustancialmente cuando se tiene en cuenta el efecto de la viscosidad.

8.11. Convección y conductividad combinadas.—Un caso muy corriente en los problemas de conducción térmica es el que corresponde a los intercambios de calor entre dos fluidos a temperaturas diferentes separados por una pared plana (*calorifugo* o *envoltura protectora*).

Para su estudio consideremos las porciones externas de pared correspondientes AB y $A'B'$, de superficie S y conductividad k (figura 8.14). Al alcanzarse el régimen estacionario, la cantidad de calor por unidad de tiempo ϕ_1 cedida por el recinto de temperatura t_1 a la superficie AB , de temperatura t_2 , por convección natural (prescindimos de la radiación) será igual a la transmitida por conducción ϕ_2 a través del muro e igual a la transmitida ϕ_3 por la superficie $A'B'$ de temperatura t_3 al recinto de temperatura t_4 , siendo $t_1 > t_2 > t_3 > t_4$. Los flujos citados, en virtud de las leyes de conductividad y convección simple, ya estudiadas, son respectivamente:

$$\phi_1 = h_1 S (t_1 - t_2) \quad ; \quad \phi_2 = \frac{kS}{a} (t_2 - t_3) \quad ; \quad \phi_3 = h_2 S (t_3 - t_4)$$

siendo a el espesor de la pared.

Como el flujo es constante en régimen permanente, igualando las ecuaciones anteriores, ordenándolas y sumando luego antecedentes y consecuentes, resulta:

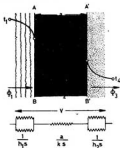


Fig. 8.14. — Convección y conductividad combinadas. Analogía eléctrica.

$$\phi = \frac{S(t_1 - t_2)}{1/h_1} = \frac{S(t_2 - t_3)}{a/k} = \frac{S(t_3 - t_4)}{1/h_2} = \frac{S(t_1 - t_4)}{1/h_1 + a/k + 1/h_2}$$

Haciendo $(1/h_1) + (a/k) + (1/h_2) = 1/U$, resulta:

$$\phi = U S (t_1 - t_4) \quad [8.39]$$

en donde U se denomina coeficiente de transmisión total o *transmitancia* (*), ecuación que incluye los fenómenos de conductividad y de convección; U depende de la naturaleza y de la superficie del calorífugo y varía sensiblemente con la temperatura. De [8.39] se deduce que una capa aislante será tanto más calorífuga cuanto mayor sea el espesor a y más pequeños sean k , h_1 y h_2 . Fundamentalmente las magnitudes más importantes son k y a .

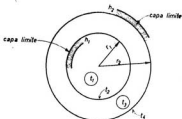


Fig. 8.15.—Conducción y convección combinada en una pared cilíndrica.

Si se trata de una superficie cilíndrica bañada interior y exteriormente por fluidos a temperaturas fijas (fig. 8.15), y empleando una notación análoga al caso anterior, resulta para el flujo calorífico que atraviesa las diferentes capas del sistema así establecido:

$$\phi = 2\pi l r_1 h_1 (t_1 - t_2) = \frac{2\pi l (t_2 - t_3)}{\frac{1}{k} \ln \frac{r_2}{r_1}} = 2\pi l r_2 h_2 (t_3 - t_4)$$

o sea:

$$\phi = \frac{2\pi l (t_1 - t_4)}{\frac{1}{r_1 h_1} + \frac{1}{k} \ln \frac{r_2}{r_1} + \frac{1}{r_2 h_2}} \quad [8.40]$$

EJERCICIOS

1. Dedúzcase las dimensiones de la constante de Wiedemann-Franz, k/σ .
2. Calcúlese la temperatura de la superficie exterior de una taza de porcelana de 25 mm. de espesor que contiene agua hirviendo y situada en un medio ambiente a 20° C, así como el espesor que habría que darle a la taza para que se pudiera tocar sin

(*) Los términos que finalizan en *-ividad* en Física suelen designar características de los materiales, normalmente independientes del tamaño o de la forma. Ejemplos son la *conductividad* y la *resistividad*. Los terminados en *-ancia* designan propiedades de un objeto particular que no sólo dependen del material, sino también de la forma y el tamaño, como, por ejemplo, la *conductancia* y la *transmitancia*.

quemarse los dedos (temperatura inferior a 50°C); $k = 0.0025 \text{ cal/s cm }^{\circ}\text{C}$; $\lambda = 0.005 \text{ watt/cm}^2\text{ }^{\circ}\text{C}$. (R. $t = 91.4^{\circ}\text{C}$; $e > 3.48 \text{ cm}$.)

3. Calcúlese la pérdida de calor por minuto y m^2 de superficie del cuerpo de un hombre, suponiendo que su piel se halla a 28°C , la temperatura exterior es de 8°C y va recubierto de un tejido de lana de 4 mm , de espesor. La conductividad térmica de la lana es $k = 0.044 \text{ Kcal/m h }^{\circ}\text{C}$. (R. $Q = 3.660 \text{ cal/min. m}^2$.)

4. Una barra de sección cuadrada de 4 cm , de lado se calienta por un extremo hasta conseguir el régimen estacionario de temperaturas. Dos termómetros separados 10 cm , en dos puntos de la barra indican las temperaturas 172°C y 112°C , respectivamente. Determinése con estos datos la relación k/S entre la conductividad interna del metal y el coeficiente de convección. Temperatura ambiente, 12°C . (R. $k/S = 471 \text{ centímetros}$.)

5. Compruébese que la ecuación de la onda térmica dada en la sección [8.9] es solución de la ecuación diferencial [8.26].

6. Calcúlese la velocidad en mm/hora con que aumenta de espesor una capa de hielo de 20 cm , de gruesa cuando la superficie inferior está en contacto con agua a 0°C y la superior con aire a -40°C . La conductividad térmica del hielo es de $0.005 \text{ cal/cm } \cdot \text{s } \cdot \text{grado}$, su calor latente de 80 cal/g y su densidad de 0.9 g/cm^3 .

7. Un bloque de cobre de 200 g , de masa está suspendido en el vacío por un alambre de cobre de 10 cm , de longitud y 1 mm , de diámetro. Si el cobre está inicialmente a 100°C sobre la temperatura ambiente, ¿cuál sería su velocidad de enfriamiento inicial, suponiendo que no existen pérdidas por radiación? Calor específico del cobre, $0.093 \text{ cal/g }^{\circ}\text{C}$; $k = 0.90 \text{ cal/cm } \cdot \text{s } \cdot \text{grado}$.

8. El coeficiente de difusividad de un terreno es $0.0047 \text{ cm}^2/\text{seg}$. a) Determinése la velocidad de propagación de la onda diurna en su superficie. b) ¿Qué tiempo se necesita para que un máximo se propague hasta la profundidad de 1 m ?

9. Un vaso Dewar con agua a 0°C se introduce en el evaporador de un frigorífico que se mantiene a la temperatura constante de -5°C . ¿Cuánto tiempo tardará en formarse una capa de hielo de 1 cm , de espesor? Datos: Calor latente de fusión del hielo, $L = 80 \text{ cal/g}$; densidad del hielo, $\rho = 0.92 \text{ g/cm}^3$; conductividad térmica del hielo, $k = 5 \cdot 10^{-4} \text{ cal/seg cm }^{\circ}\text{C}$. (R. $24^{\circ} 32'$.)

10. Teniendo en cuenta los datos del problema anterior, determinar la temperatura (supuesta constante) de una noche siberiana si comprobamos que en cuatro horas se formó en un lago una capa superficial de 10 cm , de espesor. (R. $t = -51^{\circ}\text{C}$.)

11. Determinar la ecuación de distribución radial de temperaturas a través de una pared cilíndrica de radio interior r_1 y radio exterior r_2 cuando las temperaturas interior t_1 y exterior t_2 se mantienen constantes. En coordenadas cilíndricas $\nabla^2 t = (\partial^2 t / \partial r^2) + 1/r (\partial t / \partial r)$.

$$\text{R. } t = t_1 + \frac{t_2 - t_1}{\ln(r_2/r_1)} \ln(r/r_1)$$

12. Determinar la distribución radial de temperaturas en una esfera hueca de radio interior r_1 y radio exterior r_2 cuando las temperaturas interior t_1 y exterior t_2 se mantienen constantes.

$$\text{R. } t = (t_1 - t_2) \frac{r_1 r_2}{r_2 - r_1} \frac{1}{r} + t_1 - (t_1 - t_2) \frac{r_2}{r_2 - r_1}$$

13. Calcular en Kwatt por m^2 de uranio la potencia máxima de un reactor nuclear sabiendo que las barras cilíndricas de uranio de 5 cm , de radio poseen en la superficie una temperatura constante de 300°C y en el eje del cilindro una temperatura máxima de 800°C . La conductividad térmica del uranio es de $0.2 \text{ cal/cm seg }^{\circ}\text{C}$. (R. $80.2 \cdot 10^6 \text{ Kwatt/m}^2$.)

9

SEGUNDO PRINCIPIO DE LA TERMODINAMICA

9.1. Introducción.— En el capítulo 5 estudiamos el primer principio de la termodinámica y algunas de sus consecuencias. Allí vimos cómo este principio define la energía interna como una función de estado y niega la posibilidad de que se verifiquen procesos en los que no se cumple el principio de conservación de la energía. En una transformación cerrada hay equivalencia entre los balances de calor y de trabajo puestos en juego, pero el primer principio no impone ninguna restricción acerca del sentido en que se verifique el proceso. *El primer principio no se opone a que por autocompresión de un gas se produzca un vacío perfecto, a que el agua se ionice espontáneamente separándose en iones H_3O^+ y OH^- , a que los gases de una chimenea y la energía radiante del hogar se recombinen formando madera y oxígeno, o que el hielo se funda a temperaturas inferiores a $0^\circ C$.* Si se ponen en contacto un cuerpo caliente y otro frío nada se opone a que el calor pase del cuerpo frío al caliente; sólo exige que la energía absorbida por el segundo sea igual a la cedida por el primero. Sin embargo, toda la experiencia humana indica la existencia de tal restricción. De igual modo los fluidos fluyen espontáneamente de las regiones de alta presión a las de baja; dos gases diferentes se mezclan espontáneamente, el ion H_3O^+ es neutralizado por el OH^- , el uranio se desintegra por emisión de partículas alfa, el hielo se funde si está a temperatura superior a cero grados y la energía térmica no puede cuantitativamente transformarse en trabajo de un modo continuo.

Para completar los fundamentos de la termodinámica es necesario formular una segunda limitación. *El fin del segundo principio es precisamente determinar el sentido según el cual una transformación es posible*, para lo cual define una nueva función de estado, la *entropía*, cuyo significado físico veremos en el capítulo 10. Este segundo principio, como el primero, representa una generalización en los resultados de un gran número de experiencias, pero su verdadero significado y alcance sólo se consigue con consideraciones estadísticas.

Una de las interpretaciones más claras del segundo principio es la que resulta de considerar las diferencias entre las dos formas de la energía, calor y trabajo. El primer principio no hace ninguna distinción entre estas dos magnitudes; en la expresión $dU = d^*Q - d^*W$ que indica la varia-

ción de energía de un sistema, tanto el calor como el trabajo se incluyen como simples términos aditivos medidos con la misma unidad. Aunque esto es cierto respecto al balance energético total, la experiencia nos enseña que existe una *diferencia de calidad* entre el calor y el trabajo. Por ejemplo, nadie ha visto que una piedra que reposa en el suelo de una habitación se enfríe espontáneamente y salte hasta el techo, convirtiendo así la energía calorífica en energía potencial, a pesar de que este proceso no viene prohibido por las leyes de conservación. Realmente esto significa que por alguna razón la probabilidad de tal suceso es tan pequeña que resulta totalmente despreciable. Ya veremos que ello es una consecuencia del hecho de que los sistemas macroscópicos contengan un gran número de átomos.

9.2. Transformaciones cíclicas monoterms. Segundo principio de la termodinámica.—Consideremos un sistema que intercambia calor con una sola fuente (o termostato). Es el caso tan frecuente en la práctica de un sistema situado en un recinto amplio, el medio ambiente, cuya temperatura puede considerarse constante, mientras que la temperatura del sistema puede variar de forma cualquiera. Estas transformaciones se denominan *monoterms* y no debemos confundirlas con las isoterms, que exigen que la temperatura del sistema permanezca constante.

Si el sistema realiza una transformación cíclica real, es decir, irreversible, poniendo en juego el trabajo W y el calor Q , según el principio de la equivalencia, sería $W = Q$. Esta igualdad puede satisfacerse con dos hipótesis según los signos de W y Q :

1.º $W < 0$ y $Q < 0$. *El sistema recibe trabajo y cede calor.* Todas las experiencias mecánicas con rozamientos que suponen transformación de trabajo en calor, como la célebre experiencia de Joule, pertenecen a este tipo de proceso.

2.º $W > 0$ y $Q > 0$. *El sistema recibe calor y produce trabajo.* Este proceso no contradice el primer principio de la termodinámica, y sus consecuencias serían altamente ventajosas. Enfriando el agua del mar y convirtiendo este calor en trabajo, los buques navegarían sin consumir otro tipo de energía, la cual sería devuelta de nuevo al mar por rozamiento. En la experiencia de Joule el agua del calorímetro se enfriaría y el calor cedido, transformado en trabajo, produciría una rotación de las paletas que elevaría las pesas; el ciclo quedaría completo cuando al caer de nuevo las pesas las paletas calentasen el agua, volviendo a la temperatura inicial. Sin embargo, la experiencia nos demuestra que esto jamás podrá realizarse espontáneamente, es decir, una *transformación cerrada de un sistema que intercambia calor con una sola fuente térmica no puede producir un trabajo positivo (teorema de Carnot)*.

Este enunciado, cuyo origen es totalmente experimental, rechaza todas las tentativas realizadas para construir el *móvil perpetuo de segunda especie* o motor perpetuo que convertiría cíclicamente y a expensas de una sola fuente calor en trabajo (fig. 9.1, a). Como este tipo de máquinas no violaría el primer principio, pero sí, en cambio, contradice el teorema de Carnot, *el enunciado de este teorema puede considerarse como una primera forma del segundo principio de la termodinámica* y lo tomaremos como punto de partida en lo sucesivo.

Existen otros muchos enunciados del segundo principio, pero todos ellos coinciden en *negar la posibilidad del móvil perpetuo de segunda especie* (*). Por ejemplo:

a) *Enunciado de Kelvin-Planck*: «No existe ninguna transformación termodinámica cuyo único resultado sea la absorción de calor de un solo foco y la producción de una cantidad equivalente de trabajo.»

b) *Enunciado de Clausius*: «Ningún proceso espontáneo es posible cuyo único resultado sea el paso de calor de un recinto a otro de mayor temperatura.»

c) *Enunciado de Carathéodory*: «Si un sistema se encuentra en un estado de equilibrio térmico, siempre existe otro estado arbitrariamente próximo al primero que no puede alcanzarse mediante un proceso adiabá-



Fig. 9.1.—a) Móvil perpetuo de segunda especie; b) Esquema de motor térmico

tico.» De este principio se deduce matemáticamente que la forma diferencial que expresa la cantidad elemental de calor admite un factor integrante (sección 10.2).

En los enunciados a) y b) es básica la expresión «cuyo único resultado». Un ejemplo basta para ilustrar este punto. Cuando un gas ideal se expande reversible e isotérmicamente sobre un émbolo realiza un trabajo, y por ser $\Delta U = 0$, este trabajo positivo es igual al calor absorbido, también positivo. Pero éste no es el *único resultado* de la transformación, ya que el gas ocupa en el estado final un volumen superior al inicial. El proceso es permitido por el segundo principio.

Resulta evidente que el enunciado de Kelvin-Planck prohíbe la existencia del móvil perpetuo de segunda especie. En cuanto al enunciado de Clausius, elimina además la posibilidad de transmitir el calor Q_1 de un cuerpo frío (T_2) a otro caliente (T_1) sin consumo de trabajo, ya que a expensas de este calor podría funcionar un motor térmico cediendo Q_2 calorías al foco frío y convirtiendo en trabajo la diferencia $Q_1 - Q_2$; en

(*) En física son muy frecuentes estos principios que descansan en la imposibilidad de realizar un determinado proceso; imposibilidad de enviar una señal con velocidad superior a la luz (*relatividad*); imposibilidad de medir simultáneamente la posición y la velocidad de una partícula elemental (*mecánica ondulatoria*); inaccesibilidad del cero absoluto (*tercer principio de la termodinámica*); imposibilidad del móvil perpetuo de primera especie (*primer principio de la termodinámica*).

resumen, la máquina extraería calor de un solo foco (T_2), convirtiéndolo íntegramente en trabajo, en contra del segundo principio.

9.3. Transformaciones cíclicas con dos fuentes.— Cuando el sistema evoluciona intercambiando calor con dos termostatos, uno a la temperatura T_1 (*foco caliente*) y otro a T_2 (*foco frío*), siendo $T_1 > T_2$, las conclusiones deducidas en el apartado anterior no se cumplen; basta considerar la existencia de las máquinas térmicas que realizan trabajo a expensas del calor absorbido del hogar. Si Q_1 y Q_2 son las cantidades de calor absorbidas, respectivamente, de los focos 1 y 2, según el principio de la equivalencia, se cumplirá:

$$W = Q_1 + Q_2$$

y nada se opone, según este principio, a que los dos focos cedan calor al sistema o a que el foco frío le ceda calor y el foco caliente lo reciba. Estudiemos, sin embargo, los casos posibles, compatibles con una producción de trabajo positivo, $W > 0$, y por tanto $(Q_1 + Q_2) > 0$, en que la máquina funciona como motor. Podemos hacer tres hipótesis sobre los signos de Q_1 y Q_2 :

a) Si $Q_1 > 0$ y $Q_2 > 0$, es decir, *ambos focos ceden calor al sistema*, podríamos imaginar un tercer foco a temperatura superior a la de ambos que por simple contacto les cediera las cantidades de calor Q_1 y Q_2 ; entonces tendríamos en total un ciclo monotermo y, por tanto, el trabajo no podría ser positivo en virtud del teorema de Carnot.

b) Si $Q_1 < 0$ y $Q_2 > 0$, siendo $|Q_2| > |Q_1|$, llegamos a la misma conclusión, pues utilizando un foco auxiliar de temperatura comprendida entre T_1 y T_2 este foco tomaría por contacto la cantidad de calor Q_1 , a T_1 y cedería Q_2 a T_2 , con lo cual la diferencia $Q_2 - Q_1$ se convertiría íntegramente en trabajo y volveríamos al ciclo monotermo.

c) $Q_1 > 0$ y $Q_2 < 0$, siendo $|Q_1| > |Q_2|$. Es el único caso posible y el que siguen las máquinas térmicas. La diferencia entre el calor absorbido del foco caliente y el cedido al foco frío es transformada en trabajo (fig. 9.1, b).

9.4.—Ciclo de Carnot.—Supongamos un cilindro cerrado por un pistón sin rozamientos conteniendo una sustancia que se expande al incrementarse la temperatura o al disminuir la presión. Para simplificar los razonamientos supondremos que se trata de un gas perfecto que evoluciona reversiblemente, recorriendo un ciclo constituido por dos isotermas y dos adiabáticas, es decir, la curva cerrada de la figura 9.2. Los cuatro procesos que tienen lugar reversiblemente son:

1 \rightarrow 2) El gas se expande isotérmicamente a la temperatura T_1 de

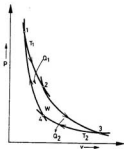


Fig. 9.2.—Ciclo de Carnot

la fuente caliente (*hogar*), absorbiendo el calor Q_1 , y realizando un trabajo positivo.

2 \rightarrow 3) El gas se expande adiabáticamente con producción de trabajo y su temperatura disminuye de T_1 a T_2 .

3 \rightarrow 4) El gas se comprime isotérmicamente a la temperatura T_2 del foco frío (*refrigerante*), cediendo a éste una cantidad de calor Q_2 . Ello exige un consumo exterior de trabajo.

4 \rightarrow 1) El gas se comprime adiabáticamente a expensas de trabajo exterior y su temperatura pasa de T_2 al valor inicial T_1 , cesando el ciclo.

La transformación cíclica reversible se denomina *ciclo de Carnot*.

El trabajo neto realizado por el sistema durante el proceso viene representado por el área incluida dentro del ciclo 1-2-3-4-1 y el balance de calor es $Q_1 - Q_2$. Como los estados inicial y final son los mismos, la variación de energía interna es nula, y por tanto, según el primer principio:

$$W = \oint p dv = Q_1 - Q_2$$

El rendimiento del ciclo será:

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \quad [9.1]$$

En el caso que hemos supuesto de que la sustancia de trabajo sea un gas ideal, puede demostrarse que el rendimiento vale $\eta = (T_1 - T_2)/T_1$. En efecto, a lo largo de las isotermas 1-2 y 3-4, el trabajo de expansión y de compresión será igual al calor correspondiente absorbido y cedido, de acuerdo con el primer principio, aplicado a un gas perfecto, o sea:

$$Q_1 = W_1 = nRT_1 \ln (v_2/v_1) \quad Q_2 = W_2 = nRT_2 \ln (v_3/v_4)$$

Por consiguiente, sustituyendo en [9.1] resulta:

$$\eta = \frac{T_1 \ln (v_2/v_1) - T_2 \ln (v_3/v_4)}{T_1 \ln (v_2/v_1)} \quad [9.2]$$

Considerando que el ciclo de Carnot está constituido por dos isotermas y dos adiabáticas, entre las coordenadas de sus puntos extremos existen las relaciones:

$$\begin{aligned} p_1 v_1 &= p_2 v_2 & p_2 v_2^\gamma &= p_3 v_3^\gamma \\ p_3 v_3 &= p_4 v_4 & p_4 v_4^\gamma &= p_1 v_1^\gamma \end{aligned}$$

Multiplicando entre sí estas cuatro ecuaciones y dividiendo por el factor $p_1 p_2 p_3 p_4$, resulta:

$$v_1 v_2 v_3 v_4^\gamma = v_3 v_4 v_1^\gamma v_2^\gamma$$

y, por tanto:

$$\boxed{v_2/v_1 = v_3/v_4} \quad [9.3]$$

valor que sustituido en [9.2] nos da definitivamente:

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad [9.4]$$

es decir, el rendimiento del ciclo de Carnot depende exclusivamente de la temperatura absoluta de las dos fuentes de calor. Las temperaturas T_1 y T_2 se suponen medidas en la escala legal descrita en la sección 2.4.

La sustancia de trabajo en el ciclo de Carnot puede ser cualquiera. Las máquinas térmicas utilizan vapor de agua, y en este caso se producen fenómenos de condensación y evaporación que modifican el aspecto del diagrama (fig. 9.3), ya que durante el cambio de estado la presión permanece constante y las líneas isotermas son al mismo tiempo isobaras.

El ciclo de Carnot, por constar de procesos reversibles, puede realizarse en sentido opuesto al propuesto anteriormente. En esas condiciones, cierta cantidad de calor Q_2 es absorbida del foco frío y el calor Q_1 es cedido al foco caliente, lo cual exige el consumo de cierta cantidad de trabajo a expensas de un agente exterior. El sistema actúa entonces como refrigerador, extrayendo calor de un cuerpo a baja temperatura y cediéndolo a otro de mayor temperatura a expensas de un trabajo externo.

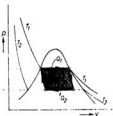


Fig. 9.3.—Ciclo de Carnot del vapor de agua.

A partir del segundo principio de la termodinámica puede demostrarse que ninguna máquina operando entre dos temperaturas determinadas posee un rendimiento superior al de una máquina de Carnot que funcione entre las mismas temperaturas. En efecto, supongamos que entre los focos de temperaturas T_1 y T_2 ($T_1 > T_2$) operan una máquina arbitraria, X, y

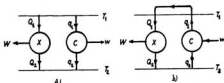


Fig. 9.4.—Una máquina arbitraria, X, no puede tener un rendimiento mayor que otra de Carnot, C, entre iguales temperaturas.

otra de Carnot, C, como indica la figura 9.4, a), y sean Q_1, Q_2 para la primera y q_1, q_2 para la segunda las cantidades de calor absorbidas y cedidas, respectivamente, a ambos focos. Suponemos también que $Q_1 = q_1$, y teniendo en cuenta que la máquina de Carnot es reversible, invertimos el sentido

del ciclo de modo que funcione como refrigerador (fig. 9.4, b). El hogar cede ahora Q_1 calorías y absorbe $q_1 = Q_1$; por tanto, no interviene en el proceso, y la transformación global será monoterma, actuando como único foco eficaz el de menor temperatura. De acuerdo con lo expuesto en la sección 9.2, la única posibilidad compatible con el teorema de Carnot será:

$$q_2 - Q_2 \leq 0 \quad W - w \leq 0$$

Por tanto, al ser $Q_1 = q_1$, resulta:

$$\frac{q_2}{q_1} \leq \frac{Q_2}{Q_1} \quad ; \quad 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \leq 1 - \frac{q_2}{q_1} \quad [9.5]$$

es decir, el rendimiento de X no puede ser superior al de C cuando funcionan ambas máquinas entre iguales temperaturas. El signo $<$ corresponde a la máquina irreversible, y el signo $=$ a una máquina reversible.

Siguiendo un método semejante puede demostrarse que todas las máquinas reversibles que operan entre los mismos límites de temperatura poseen idénticos rendimientos. Si no fuera así, la máquina de mayor rendimiento podría utilizarse para poner en marcha la de menor rendimiento y el resultado neto sería la transferencia de calor de un foco de menor temperatura a otro de mayor temperatura.

Estos corolarios del segundo principio llevan a la importante conclusión de que la *conversión de calor en trabajo en una máquina reversible no depende de la sustancia de trabajo, sino sólo de los niveles de temperatura.*

9.5. Temperatura termodinámica.—Según hemos visto, el rendimiento de conversión del calor en trabajo depende sólo de las temperaturas entre las cuales se realiza el ciclo, lo cual puede expresarse matemáticamente en la forma:

$$\eta = W/Q_1 = \phi(\theta_1, \theta_2) \quad [9.6]$$

independientemente de la naturaleza de la sustancia que realiza el ciclo y siendo ϕ una función desconocida de la temperatura. Teniendo en cuenta que $W = Q_1 - Q_2$, la ecuación [9.6] puede escribirse así:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{1}{1 - \phi(\theta_1, \theta_2)} = f(\theta_1, \theta_2) \quad [9.7]$$

Esta ecuación indica que la relación entre el calor absorbido a la temperatura θ_1 y el calor cedido por la máquina térmica a la temperatura θ_2 es una función exclusiva de estas dos temperaturas, pero nada dice acerca de una relación del tipo expresada por [9.4], *deducida mediante un gas perfecto.*

Supongamos ahora dos máquinas reversibles (B y C) que operan entre las temperaturas θ_1, θ_2 y θ_3, θ_4 , respectivamente (fig. 9.5). La máquina original A (ciclo $abef$), a la cual es aplicable la ecuación [9.7], absorbe una cantidad de calor Q_1 a la temperatura θ_1 y cede el calor Q_2 a la temperatura θ_2 . La máquina B (ciclo $abcd$) absorbe esta misma cantidad de calor Q_1 a θ_1 , pero cede una cantidad diferente Q_2 a la temperatura θ_3 , siendo $\theta_1 > \theta_3 > \theta_2$.

La máquina *C* (ciclo *dcf*) absorbe el calor Q_2 a θ_2 y cede calor a θ_1 . Podemos escribir para *B* y *C* ecuaciones semejantes a la [9.7]:

$$\dot{Q}_1/Q_2 = f(\theta_1, \theta_2) \quad [9.8]$$

$$Q_1/Q_2 = f(\theta_1, \theta_2) \quad [9.9]$$

Las funciones f son iguales en las tres ecuaciones, pues todas ellas representan máquinas térmicas reversibles que operan de igual modo. La cantidad de calor Q_1 de [9.9] debe ser la misma que la cedida por la máquina *A* a θ_2 . Si no fuera así las máquinas *B* y *C* podrían operarse en la

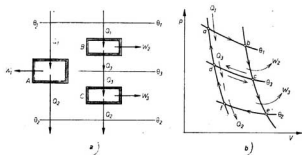


Fig. 9.5.—a) Sistema de máquinas reversibles operando entre las temperaturas θ_1 , θ_3 y θ_2 . b) Diagrama pV de las máquinas de Carnot *A*, *B* y *C*.

dirección inversa a expensas del trabajo de *A*, con lo cual se podría transferir espontáneamente calor del nivel de temperaturas θ_2 al nivel superior θ_1 . Como esto supone una violación del segundo principio de la termodinámica, llegamos a la conclusión de que los rendimientos combinados de las máquinas *B* y *C* son iguales a los de la máquina *A*.

Por tanto, multiplicando [9.8] y [9.9] e igualando a [9.7], resulta:

$$Q_1/Q_2 = f(\theta_1, \theta_2) \cdot f(\theta_1, \theta_3) = f(\theta_1, \theta_3) \quad [9.10]$$

Es evidente que el efecto de θ_2 en el producto de las dos funciones en el miembro del centro de la ecuación [9.10] debe desaparecer, pues de otro modo su producto no sería igual al último miembro. Esta condición se satisface sólo cuando la función $f(\theta_1, \theta_2)$ sea de la forma $\psi(\theta_1)/\psi(\theta_2)$. Entonces:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{\psi(\theta_1)}{\psi(\theta_2)} \cdot \frac{\psi(\theta_1)}{\psi(\theta_3)} = \frac{\psi(\theta_1)}{\psi(\theta_3)} \quad [9.11]$$

que establece que la relación existente entre el calor absorbido a θ_1 y el

SEGUNDO PRINCIPIO DE LA TERMODINAMICÁ

cedido a θ_2 debe ser igual a la relación de la misma función ψ de las dos temperaturas, siendo ψ una función desconocida de las temperaturas θ_1 y θ_2 (*).

Puede verse que si $\theta_1 > \theta_2$, $Q_1 > Q_2$ y, por tanto, $\psi(\theta_1) > \psi(\theta_2)$, es decir, $\psi(\theta)$ es una magnitud que crece con θ y puede utilizarse para medir temperaturas.

La función más simple que podemos elegir es precisamente: $\psi(\theta) = 0$ [la elección original de Kelvin fue $\psi(\theta) = e^\theta$] y entonces la ecuación [9.11] se convierte en:

$$Q_1/Q_2 = \theta_1/\theta_2 \quad [9.12]$$

Basado en este resultado, lord Kelvin propuso utilizar como termómetro una máquina térmica que realizara un ciclo de Carnot, de tal modo que si Q_1 y Q_2 eran los calores absorbido y cedido, respectivamente, al foco caliente y frío, las temperaturas θ_1 y θ_2 de estos focos venían definidas por la ecuación [9.12]. Su rendimiento sería:

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{\theta_1 - \theta_2}{\theta_1}$$

La ecuación anterior indica que las únicas condiciones que permitirían aproximarse al rendimiento unidad (100 %) serían aquellas para las cuales $\theta_1 \rightarrow \infty$ o $\theta_2 \rightarrow 0$. Como ninguna de estas condiciones es alcanzable en la práctica, todas las máquinas térmicas operan a rendimientos considerablemente inferiores al 100 %.

Como esta escala de temperaturas así definida depende sólo de una propiedad común a todas las sustancias, el segundo principio de la termodinámica, y es independiente de las características de la sustancia que realiza el ciclo, fue denominada *escala absoluta termodinámica*, y las temperaturas así definidas se llaman *temperaturas termodinámicas* o *Kelvin*. Lo mismo que en la escala Celsius, se establece que el intervalo entre las temperaturas Kelvin de solidificación y de ebullición del agua en condiciones normales es de 100 grados. En estas condiciones una máquina que siguiera un ciclo de Carnot entre un foco formado por vapor de agua y otro con hielo fundente cumpliría la condición:

$$\frac{Q_{\text{vapor}}}{Q_{\text{hielo}}} = \frac{\theta_{\text{hielo}} + 100}{\theta_{\text{hielo}}} \quad [9.13]$$

Por otra parte, sabemos que en una máquina de Carnot, utilizando un gas perfecto como sustancia de trabajo actuando entre los mismos focos, se cumple la expresión:

$$\frac{Q_{\text{vapor}}}{Q_{\text{hielo}}} = \frac{T_{\text{hielo}} + 100}{T_{\text{hielo}}} \quad [9.14]$$

siendo T_{hielo} la temperatura medida en la escala del gas perfecto. Comparando [9.13] y [9.14] resulta $\theta = T$, es decir, las temperaturas θ de la escala termodinámica son idénticas a las temperaturas absolutas T del gas perfecto. Ambas serán designadas con la letra T .

(*) Estos son los valores de las temperaturas medidas en cualquier escala arbitraria.

EJERCICIOS

1. Consideremos una expansión reversible isoterma de un gas perfecto en un cilindro sin rozamiento. El sistema absorbe calor isotérmicamente de un recipiente calorífico, el cual convierte totalmente en trabajo, ya que según el primer principio, por ser $dU = C_v dT$, resulta $Q = W$. ¿Supone este proceso una violación del segundo principio ya que el calor es tomado de un solo foco y convertido en trabajo?

2. Un gas de coeficiente adiabático γ evoluciona isobáricamente a la presión p desde el volumen v_1 al volumen v_2 . Aplicando la técnica del ciclo hipotético formado con las adiabáticas que pasando por los extremos de la evolución tienen un punto común en el infinito, dedúzcase la variación de energía interna que tiene lugar.

3. En el ciclo de Carnot descrito por un gas ideal (1, 2, 3, 4), (1, 2) y (4, 3) son las isotermas descritas a las temperaturas T_1 y T_2 . Por 1 y 4 se trazan horizontales que cortan la adiabática (2, 3), respectivamente, en los puntos 5 y 6. Demuéstrase que las áreas (1, 5, 2) y (4, 6, 3) están en la relación T_1/T_2 .

4. Un gas de ecuación $p(v-1) = 3 \cdot 10^6 T$ describe un ciclo formado por dos isotermas y dos isóteras. La relación de los dos volúmenes extremos v_1 y v_2 es tal que $(v_2 - 1)/(v_1 - 1) = \frac{1}{2}$ e y la de temperaturas T_1 y T_2 de las isotermas es $T_1/T_2 = 2$. El trabajo del ciclo es equivalente a 65 joules. Calcúlese las temperaturas T_1 y T_2 .

5. Demuéstrase que en un ciclo formado por una isoterma y dos adiabáticas con puntos en el infinito s'gue cumpliéndose que $dU = 0$.

6. Calcúlese el rendimiento de un ciclo rectangular en el diagrama pv descrito por un gas de coeficiente adiabático γ .

7. Describáse y represéntese en un diagrama F, l ($F =$ fuerza y $l =$ longitud) el ciclo de Carnot de un alambre tenso.

8. ¿Cuál es el medio más eficaz de incrementar el rendimiento de una máquina de Carnot: ¿aumentar T_2 , manteniendo T_1 constante, o disminuir T_1 , manteniendo T_2 constante? (R. Disminuir T_1 .)

9. Demostrar que si un aparato funcionase violando la proposición de Kelvin-Planck del segundo principio estaría también en contradicción con el enunciado de Clausius y viceversa.

10. Demostrar que si tenemos una serie de máquinas de Carnot dispuestas de modo que cada una reciba el calor cedido por la que le precede y que todas realizan el mismo trabajo, el intervalo de temperatura foco caliente-foco frío es igual en todas ellas.

11. Calcular el rendimiento de un par termoeléctrico que en régimen estacionario exige una transferencia de calor de 300 cal/min, dando lugar a una f. e. m. de 2 voltios y un flujo de corriente de 0,5 A. (R. $\eta = 0,06$.)

12. Una máquina de Carnot funciona tomando como foco frío la temperatura ambiente constante. Si la temperatura del foco caliente va creciendo, ¿cómo varía su rendimiento?

13. ¿Qué relación con el primero y segundo principios tendrían los siguientes procesos?

- fusión de hielo a -20°C ,
- congelación de agua a 20°C ,
- disociación térmica a la temperatura ambiente del agua en H y O,
- Flujo de calor de un cuerpo frío a otro caliente,
- eleva un peso con la energía extraída enfriando un cuerpo.

(R. Cumplen el primer principio; violan el segundo principio.)

10.1. Teorema de Clausius. — Ya vimos que para un ciclo de Carnot se cumplía:

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

en donde Q_1 representa el calor absorbido del hogar y Q_2 el calor cedido al refrigerante. Esta expresión puede también escribirse en la forma:

$$\sum_1^2 \frac{Q}{T} = 0$$

en donde, de acuerdo con la notación de signos establecida (sec. 1.9), el calor absorbido por el sistema es positivo y el calor cedido es negativo.

Consideremos ahora un ciclo reversible cualquiera representado en un diagrama pV (fig. 10.1, a) y fijemos nuestra atención en una porción in-

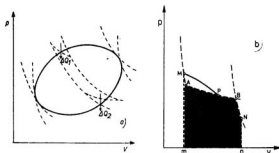


Fig. 10.1.—a) Ciclo reversible descompuesto en una serie de ciclos de Carnot; b) una porción del mismo con mayor detalle.

finitesimal de él, tal como el proceso MN . A lo largo de este proceso el sistema realiza el trabajo $\Delta W_{MN} = \text{área } MNnm$ y el calor ΔQ_{MN} . Tracemos las adiabáticas que pasan por los extremos de MN y la isoterma AB de tal modo que el área situada debajo de las curvas MA , AB y BN (sombreada en la figura 10.1, b) sea igual al área $MNnm$. De este modo el trabajo elemental a lo largo del proceso $MABN$ es el mismo que el correspondiente a la trayectoria inicial MN y la temperatura de la isoterma AB será intermedia a las de M y N . En virtud del primer principio será:

$$\Delta Q_{MN} - \Delta W_{MN} = \Delta Q_{MABN} - \Delta W_{MABN}$$

y por tanto, $\Delta Q_{MN} = \Delta Q_{MABN}$, es decir, el balance calorífico a lo largo del proceso MN es igual al que se obtiene al seguir el camino de las dos adiabáticas y la isoterma intermedia. Basándose en estas consideraciones Clausius propuso dividir el ciclo reversible representado en la figura 10.1, a) en un elevado número de ciclos de Carnot, para lo cual basta trazar una serie de adiabáticas próximas y, mediante una serie de isotermas trazadas del modo indicado en la figura, cerrar los ciclos. Si llamamos ΔQ_1 al calor absorbido por la sustancia a la temperatura T_1 y ΔQ_2 al calor cedido a la temperatura T_2 , se verifica para uno de los ciclos elementales:

$$\frac{\Delta Q_1}{T_1} - \frac{\Delta Q_2}{T_2} = 0$$

Sumando todas las ecuaciones de este tipo que pueden considerarse en el ciclo reversible en cuestión resulta:

$$\sum \frac{\Delta Q_i}{T_i} = 0 \quad [10.1]$$

Si las adiabáticas se trazan infinitamente próximas y, por tanto, el número de ciclos de Carnot se hace infinito, la expresión [10.1] se convierte en el límite en la integral cíclica:

$$\oint \frac{d'Q}{T} = 0 \quad [10.2]$$

que constituye la expresión matemática del *teorema de Clausius*.

10.2. Definición matemática de la entropía.—Supongamos que un sistema evoluciona reversiblemente según el ciclo $1A2B1$ (fig. 10.2). Según el teorema de Clausius podemos afirmar que:

$$\oint \frac{d'Q_R}{T} = 0$$

en donde el subíndice R destaca la condición de reversibilidad. Esta ecuación puede descomponerse en dos sumandos, uno para el recorrido 1A2 y otro para el recorrido 2B1, o sea:

$$\int_{1(A)}^2 \frac{d'Q_R}{T} + \int_{2(B)}^1 \frac{d'Q_R}{T} = 0$$

y por ser el proceso B reversible resulta en definitiva:

$$\int_{1(A)}^2 \frac{d'Q_R}{T} = \int_{1(B)}^2 \frac{d'Q_R}{T}$$

es decir, la expresión $\int d'Q_R/T$ sólo depende de los estados inicial y final de la evolución y no del camino recorrido. Existe, por tanto, una función de estado del sistema denominada entropía cuya variación en un proceso reversible de estado inicial 1 y estado final 2 viene medida por el valor de la integral $\int d'Q_R/T$. La representaremos con la letra S , de tal modo que:

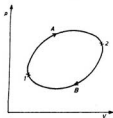


Fig. 10.2.—Definición matemática de la entropía.

$$\int_1^2 \frac{d'Q_R}{T} = S_2 - S_1 \quad [10.3]$$

Por consiguiente, el teorema de Clausius, expresado por la ecuación [10.2], significa que en todo ciclo reversible el incremento neto de entropía es nulo.

Los dos principios termodinámicos sólo nos permiten medir variaciones de entropía (y de energía interna). La situación es semejante a la energía potencial mecánica o eléctrica. Sin embargo, por conveniencia puede escogerse arbitrariamente un cero absoluto de entropías y referirse al mismo para un cálculo determinado.

Si los estados inicial y final están infinitamente próximos y tratamos con magnitudes específicas la ecuación [10.3] se convierte en:

$$\frac{d'q_R}{T} = ds \quad [10.4]$$

en donde ds es una diferencial exacta (es decir, está perfectamente definida para cualquier cambio de estado y puede, por tanto, integrarse siempre). Esta ecuación constituye la formulación matemática del segundo principio.

Como $d'q_R$ no es una diferencial exacta, el enunciado más breve del segundo principio sería decir que $1/T$ es un factor integrante de $d'q_R$ (*).

10.3. Unidades y propiedades de la entropía.—Si en la ecuación [10.3] medimos el calor en joules y la temperatura en grados absolutos resultará la entropía medida en unidades Giorgi. En el caso de una transformación isoterma, $T = \text{constante}$, y resultará:

$$Q_{12}/T = S_2 - S_1$$

Si $Q_{12} = 1$ joule y $T = 1^\circ\text{K}$, será $S_2 - S_1 = 1$ joule/ $^\circ\text{K}$, unidad que recibe el nombre de *clausius*. *Un clausius será, por tanto, la variación de entropía que experimenta un sistema cuando absorbe el calor de 1 joule a la temperatura de 1°K .*

En el sistema *cgs* la unidad de entropía es el erg/ $^\circ\text{K}$. Otra unidad práctica es el *onnes* = 1 cal/ $^\circ\text{K}$. Entre estas unidades existen las relaciones:

$$1 \text{ clausius} = 0.24 \text{ onnes} = 10^7 \text{ erg}/^\circ\text{K}$$

Debe observarse que las unidades de entropía son las mismas que las de capacidad calorífica, aunque ambas propiedades son totalmente distintas. Si se trata de entropías específicas las unidades correspondientes serán *clausius/kg. $^\circ\text{K}$* , *ergio/g. $^\circ\text{K}$* y *onnes/g. $^\circ\text{K}$* . Otra unidad práctica muy utilizada es la cal/mol $^\circ\text{K}$, que algunos autores llaman *unidad entrópica* (*u. e.*). También debe advertirse que 1 cal/g. $^\circ\text{K} = 1$ Btu/lb. $^\circ\text{R}$ y, por consiguiente, lo mismo que ocurría con el calor específico, la entropía específica no cambia de valor numérico al expresarla en uno u otro sistema de unidades.

La entropía es una *propiedad intrínseca de la materia*, y por tanto, su magnitud depende sólo de la naturaleza del cuerpo considerado y del estado en que se encuentra, siendo independiente de su posición externa y de su movimiento respecto a otros cuerpos. Así, la entropía de un objeto elevado no es distinta a la del mismo objeto en una posición inferior y la entropía de un disco en rotación es igual a la del mismo disco en reposo bajo iguales condiciones de presión y temperatura. Si el disco se detiene por la acción de un freno la energía cinética se degrada en forma de calor y la entropía del sistema crece. Sin embargo, si el proceso se realizara reversiblemente por medio de una transmisión sin rozamientos (lo que supondría la puesta en marcha de otro disco) no existiría degradación de energía y la entropía permanecería constante.

10.4. Cálculo de las variaciones de entropía en procesos reversibles.

1) *Cambios de fase.*—Las dos fases están en equilibrio a la tempera-

(*) La ecuación [10.4] escrita en la forma $d'q_R = Tds$ nos indica una vez más cómo en toda expresión de la energía interviene un producto de dos factores (ver sec. 4.8): un factor de *calidad* o *intensivo*, que en este caso es la temperatura, y un factor de *cantidad* o *extensivo* que viene dado por la variación de entropía. La temperatura termodinámica de un sistema viene dada por la cantidad de calor que es preciso suministrarle para que su entropía aumente en una unidad; esta definición es independiente de las propiedades particulares de los aparatos destinados a medirla.

tura T . Si el calor molar del cambio de estado es L la variación correspondiente de entropía será:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = L/T \text{ cal/mol } ^\circ\text{K}$$

Así, en la fusión del hielo $L = 80 \times 18 = 1440 \text{ cal/mol}$:

$$\Delta S = 1440/273 \text{ cal/mol } ^\circ\text{K}$$

2) *Procesos adiabáticos.*—En un proceso adiabático $d'Q = 0$ y, por tanto, $S = \text{Cte}$. Los procesos adiabáticos reversibles son *isoentrópicos*.

Lo opuesto no siempre es cierto. Es decir, un proceso isoentrópico no es necesariamente adiabático y reversible. Un líquido que fluye con fricción por un tubo da origen a un incremento de entropía, pero si se extrae el calor a un ritmo tal que $S = \text{Cte}$, el proceso es *isoentrópico*; en cambio, el proceso no es adiabático y reversible y va acompañado de un incremento de entropía en los alrededores.

3) *Aumento de temperatura de un cuerpo.*—a) En un proceso a volumen constante con variación de la temperatura de T a $T + dT$ se verifica $d'Q = C_v dT$, y por tanto $dS = C_v dT/T$. Si se trata de un proceso finito que evoluciona de T_1 a T_2 y C_v es independiente de T :

$$S_2 - S_1 = C_v \ln (T_2/T_1)$$

En cambio, si C_v depende de T en la forma $C_v = \alpha + \beta T + \gamma T^2$ resulta:

$$\begin{aligned} S_2 - S_1 &= \int_1^2 (\alpha/T + \beta + \gamma T) dT = \\ &= \alpha \ln (T_2/T_1) + \beta (T_2 - T_1) + \gamma (T_2^2 - T_1^2)/2 \end{aligned}$$

En un proceso a presión constante tendríamos una fórmula análoga.

b) En las proximidades del cero absoluto, $C_p = \alpha T^3$, y por tanto:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT/T = \int_{T_1}^{T_2} \alpha T^2 dT = A \left[\frac{T_2^3 - T_1^3}{3} \right]$$

4) *Sistemas no químicos.*—Sustituyendo en [10.3] la expresión general del primer principio [5.30] resulta:

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dU + \sum Y_j dX_j}{T}$$

que permite calcular la variación de entropía en procesos reversibles en los que el trabajo toma la forma general $Y_j dX_j$.

5) *Gases perfectos.*—Para un gas perfecto $dU = C_v dT$ y la ecuación [10.3] toma la forma:

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{C_v dT + p dV}{T} = C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{v_2}{v_1} \quad [10.5]$$

en donde hemos supuesto que C_v es independiente de la temperatura. Esta ecuación puede también escribirse en la forma:

$$S = S_0 + C_v \ln T + R \ln v \quad [10.5, a]$$

siendo S_0 la constante de integración.

Siguiendo el mismo razonamiento, pero partiendo de la ecuación [6.21], $d'Q = C_p dT - v dp$, resulta para un gas perfecto que evolucione desde las condiciones p_1, T_1 a las p_2, T_2 :

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{d'Q}{T} = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{p_2}{p_1} \quad [10.6]$$

que igualmente que la [10.5, a] podemos escribir en la forma:

$$S = S_0 + C_p \ln T - R \ln p \quad [10.7]$$

Por último, teniendo en cuenta la ley de los gases ideales y la ley de Mayer resulta de [10.6]:

$$S_2 - S_1 = C_p \ln \frac{v_2}{v_1} + C_v \ln \frac{p_2}{p_1} \quad [10.8]$$

ecuación que también puede escribirse en la forma:

$$S_2 - S_1 = C_v \ln \frac{p_2 v_2^\gamma}{p_1 v_1^\gamma} \quad [10.9]$$

Si la transformación es adiabática, $pv^\gamma = \text{cte.}$ y, por tanto, $S_2 = S_1$, es decir, el proceso es isoentrópico.

Naturalmente, las tres expresiones [10.5], [10.6] y [10.8] son iguales, y en un diagrama como el de la figura 10.3 equivalen a integrar la expresión dS a lo largo de las trayectorias 1A2, 1B2 y 1C2. Como los estados inicial y final coinciden cualquiera que sea el camino seguido, la variación de entropía es la misma.

Observemos que en *todo* proceso reversible la entropía del Universo permanece constante. En efecto, si en cualquiera de estos procesos el sistema absorbe el calor $d'Q$ de los alrededores a la temperatura T , el incremento de entropía del sistema es $d'Q/T$ y el experimentado por los alrededores $-d'Q/T$. El cambio total de entropía, que llamaremos *cambio de entropía del Universo debido a este proceso*, será cero.

Así, por ejemplo, en el ciclo de Carnot la sustancia de trabajo tiene la misma entropía

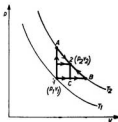


Fig. 10.3.—Variación de entropía de un gas perfecto.

al final del ciclo que al principio, ya que vuelve al mismo estado. El foco calorífico pierde la entropía Q_1/T_1 y el refrigerante gana Q_2/T_2 . La variación neta en el Universo es $Q_1/T_1 - Q_2/T_2 = 0$, de acuerdo con el teorema de Clausius.

10.5. Entropía de una mezcla de gases ideales inertes.—Sea un cilindro (fig. 10.4), dividido en dos compartimientos iguales, *A* y *B*, separados por una pared rígida semipermeable. En el compartimiento *A* se introducen dos gases ideales inertes, 1 y 2, y en el *B* se hace el vacío. El tabique de separación es permeable únicamente al gas 1 (*). En el cilindro pueden desplazarse dos pistones, *M* y *N*, acoplados como indica la figura, de tal

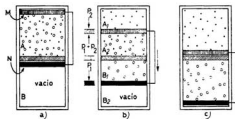


Fig. 10.4.—Separación reversible isoterma de una mezcla de gases

modo que su distancia permanece constante. El pistón *M* es sólo permeable al gas 2 y *N* es impermeable a ambos gases. Inicialmente los pistones están en la posición indicada en la figura 10.4, *a*). Desplacemos los pistones (fig. 10.4, *b*) de tal modo que el proceso sea infinitamente lento, isotermo y sin rozamientos de ninguna clase hasta el extremo final del cilindro (figura 10.4, *c*), con lo cual, gracias a las membranas semipermeables, los dos gases se separan reversiblemente.

Para calcular la variación de entropía que tiene lugar en el proceso tendremos que dividir el balance calorífico por la temperatura absoluta a que se ha realizado la experiencia. Según el primer principio, $\Delta Q = dU + \Delta W$, pero $dU = 0$ (por ser gases ideales y T constante) y $\Delta W = 0$ porque en todo instante hay equilibrio entre las presiones parciales ejercidas por los gases a ambos lados de las membranas semipermeables, y por tanto, la fuerza resultante que actúa sobre los pistones acoplados es nula. En efecto, el gas 2 ocupa el volumen de los compartimientos A_1 y A_2 bajo una presión uniforme p_2 , y como este volumen es constantemente igual a V , dicha presión será en todo momento igual a la presión parcial del gas en la mezcla, o sea $p_1 = p_2$. Igualmente el gas 1 ocupa el volumen $B_1 + A_2 = V$ bajo la presión constante $p_1 = p_1$. La resultante de las fuerzas que actúan hacia

(*) El paladio al rojo es, por ejemplo, una membrana semipermeable que deja pasar el hidrógeno y no otros gases.

abajo ($P_1 + P_2$) S y las que actúan hacia arriba ($p_1 + p_2$) S es constantemente nula y el operador no tiene que consumir ningún trabajo para desplazar el sistema móvil, lo que trae consigo la separación o mezcla de los gases sin realizar trabajo.

En consecuencia, $\Delta Q = 0$ y $\Delta S = 0$, es decir, la entropía no ha variado en el proceso y, por tanto, *la entropía total de la mezcla es igual a la suma de las entropías parciales que cada uno de los gases poseería si ocupase sólo el mismo volumen de la mezcla (teorema de Gibbs)*.

Si los pistones se desplazan en sentido opuesto se obtendrá en iguales condiciones la mezcla de ambos gases con variación nula de entropía.

Sin embargo, esta propiedad es válida para la entropía sólo cuando cada componente ocupa el mismo volumen antes y después de la mezcla. Si la mezcla de los dos gases 1 y 2 se realiza simplemente quitando el tabique de separación, el volumen ocupado por cada constituyente no permanece constante y se produce un incremento de entropía. En efecto, en el caso general que el gas 1 ocupara el volumen V_1 y el gas 2 el volumen V_2 , al realizarse la mezcla cada gas ocuparía el volumen $V_1 + V_2$. Para calcular la variación de entropía que tiene lugar en este proceso irreversible imaginemos que tiene lugar en dos etapas reversibles e isotérmicamente hasta el volumen final $V_1 + V_2$ con una variación finita de entropía; 1.º, cada uno de los gases se expande por separado reversible e isotérmicamente hasta el volumen final $V_1 + V_2$ con una variación finita de entropía; 2.º, los gases se mezclan por el método reversible, indicado anteriormente, a volumen constante, y por tanto, la entropía no cambia.

La variación total de entropía que tiene lugar en el proceso de mezcla es:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = n_1 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + n_2 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2}$$

Es decir, la entropía crece en la difusión de los dos gases, pero este incremento es debido sólo a que ambos ocupan un volumen mayor y no al hecho real de la mezcla. Si $n_1 = n_2 = 1$ y $V_1 = V_2$ resulta $\Delta S = 2R \ln 2$.

Obsérvese que el resultado es independiente de la naturaleza de los gases. No obstante, si los dos gases que se mezclan a p y T constantes son idénticos, la fórmula anterior no es válida, ya que su aplicación daría una variación finita de entropía, resultado absurdo, pues el sistema no se ha modificado y, por tanto, la entropía del mismo no ha podido variar en absoluto (*paradoja de Gibbs*). Observemos además que el método de mezcla con la membrana semipermeable no sería aplicable en este caso, ya que no existe membrana alguna que sea permeable a ciertas moléculas de un gas e impermeable a otras rigurosamente idénticas a las anteriores.

10.6. Diagrama entrópico.—Las representaciones gráficas son de valor inestimable en la solución de problemas termodinámicos. En muchas ocasiones en lugar del diagrama pV será conveniente representar los procesos reversibles en un sistema de coordenadas temperatura-entropía, cuyas ventajas son fáciles de comprender. En un proceso reversible infinitesimal (fig. 10.5) el calor absorbido por el sistema es $d'Q = TdS$ y viene representado por el área rayada de la figura. En un proceso finito reversible AB el balance calorífico $Q = \int TdS$ viene representado por el área comprendida

ENTROPIA

por dicha curva, las ordenadas extremas y el eje de abscisas. En el caso particular de un ciclo, al ser equivalente el trabajo y el calor se cumplirá:

$$W = \oint p dV = \oint T dS = Q$$

es decir, las áreas incluidas en las curvas cerradas correspondientes en los diagramas pV y TS serán iguales.

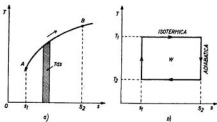


Fig. 10.5.—Diagrama entrópico. a) Transformación reversible; b) Ciclo de Carnot

El ciclo de Carnot es un caso particular que en el diagrama TS vendrá representado por un rectángulo (fig. 10.5, b). El rendimiento del ciclo será:

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{(T_1 - T_2)(s_2 - s_1)}{T_1(s_2 - s_1)} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

de acuerdo con lo visto anteriormente.

Para representar las transformaciones isobaras e isosteras de un gas perfecto en un diagrama entrópico observemos que para $p = \text{cte.}$ [10.6] y $v = \text{cte.}$ [10.5] resulta, respectivamente:

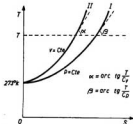


Fig. 10.6.—Transformaciones isosteras e isobaras de un gas perfecto en diagrama entrópico.

$$T_2 = T_1 \exp\left(\frac{s_2 - s_1}{C_p}\right)_p \quad [10.10]$$

$$T_2 = T_1 \exp\left(\frac{s_2 - s_1}{C_v}\right)_v \quad [10.11]$$

Tomando como origen de entropías la temperatura del hielo fundente, o sea, haciendo $s_1 = 0$ para $T_1 = 273^\circ\text{K}$ y suprimiendo el subíndice resulta:

$$T = 273 e^{s/C_p}; \quad T = 273 e^{s/C_v} \quad [10.12]$$

cuyas ecuaciones corresponden respectivamente en un diagrama entrópico a las líneas I y II (fig. 10.6).

Es fácil demostrar que para la misma temperatura la pendiente de una curva isostera en diagrama Ts es γ veces más inclinada que la correspondiente isobara. (Recuérdese la analogía con el teorema de Reech, sección 6.7.) En efecto, para cualquier parte infinitesimal de ambos procesos se verificará, respectivamente:

$$ds_v = \frac{d'Q_v}{T} = \frac{C_v dT}{T} \quad ds_p = \frac{d'Q_p}{T} = \frac{C_p dT}{T}$$

Por lo tanto, las pendientes respectivas serán:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_v = \frac{T}{C_v} \quad \left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_p = \frac{T}{C_p} \quad [10.13]$$

y por cociente:

$$\frac{(\partial T/\partial s)_v}{(\partial T/\partial s)_p} = \frac{C_p}{C_v} = \gamma \quad [10.14]$$

En la figura 10.7 presentamos, para su comparación, los diagramas pV y Ts para un gas perfecto con las transformaciones más notables y sus índices de politropía.

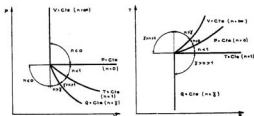


Fig. 10.7.—Diagramas pV y Ts para un gas perfecto

10.7. Entropía e irreversibilidad.—Aplicemos ahora el concepto de entropía a un proceso irreversible tal como el de la expansión de un mol de un gas perfecto en la experiencia de Joule. Su presión disminuye a temperatura constante. Como el gas se encuentra en condiciones distintas, su entropía final S_2 debe ser distinta a la inicial S_1 . La fórmula $S_2 - S_1 = \int d'Q/T$ es sólo válida para procesos reversibles; pero teniendo en cuenta que el cambio de entropía es independiente del camino recorrido, para calcular el ΔS de un sistema que evoluciona según un proceso irreversible podemos imaginar un proceso reversible que conecte los mis-

ENTROPIA

mos dos estados extremos y utilizar la ecuación mencionada. En el ejemplo propuesto podemos suponer un proceso reversible e isotermo que lleve el gas desde las mismas condiciones iniciales a idénticas condiciones finales, para lo cual habría de absorber una cantidad de calor dada por la ecuación:

$$Q = RT \ln (v_2/v_1)$$

ya que por ser isoterma, $dU = 0$ y, por tanto, $Q = W$. Por consiguiente, la variación de entropía sería:

$$(\Delta S)_{\text{gas}} = Q/T = R \ln (v_2/v_1)$$

y por ser $v_2 > v_1$, tiene que ser $S_2 > S_1$, es decir, la entropía del gas después de la expansión es mayor que la entropía inicial. Al mismo tiempo, el gas ha perdido capacidad para realizar trabajo, es decir, se ha degradado termodinámicamente.

Hay que tener en cuenta que en el proceso reversible supuesto también interviene un foco calorífico a temperatura T que cede el calor Q y que, por tanto, experimenta una variación de entropía:

$$(\Delta S)_{\text{foco}} = -Q/T = -R \ln (v_2/v_1)$$

Por tanto, considerado globalmente la variación total de entropía del universo en este proceso reversible es nula. Sin embargo, en este caso el trabajo de expansión puede aprovecharse de nuevo para comprimir el gas, invirtiendo la transformación. El gas no se ha degradado. La irreversibilidad supone siempre un incremento de entropía y una pérdida de energía utilizable (sec. 10.9).

Consideremos un segundo ejemplo de proceso irreversible. Dos masas iguales de líquido a temperaturas diferentes T_1 y T_2 , siendo $T_1 > T_2$, se mezclan en un recinto perfectamente aislado y a presión constante hasta que se alcanza el equilibrio térmico con una temperatura final intermedia $T_f = (T_1 + T_2)/2$. Con respecto al mundo exterior, $d'Q = 0$, y por tanto, $\int d'Q/T = 0$. Sin embargo, como esta expresión mide el incremento de entropía para procesos reversibles y el ejemplo propuesto es típicamente espontáneo e irreversible, no podemos asegurar que la variación de entropía sea nula. En efecto, para determinarla imaginemos un proceso reversible entre los mismos estados extremos mediante una serie infinita de focos caloríficos con temperaturas comprendidas entre T_1 y T_1 y distribuidos en dos grupos. Uno de ellos, con temperaturas decrecientes entre T_1 y T_f , está destinado a enfriar el líquido más caliente, y el otro, con temperaturas crecientes de T_2 a T_f , para calentar el líquido más frío. Para el primero tendremos:

$$\Delta S = \int_1^f d'Q/T = \int_1^f C_p dT/T = C_p \ln (T_f/T_1)$$

y para el segundo:

$$\Delta S' = C_p \ln (T_f/T_2)$$

La variación total de entropía será, por suma de las expresiones anteriores:

$$\Delta S + \Delta S' = C_p \ln \frac{T_f^2}{T_1 T_2} = 2 C_p \ln \frac{T_f}{\sqrt{T_1 T_2}} \quad [10.15]$$

resultado positivo, ya que $T_f = (T_1 + T_2)/2 > \sqrt{T_1 T_2}$ por la conocida propiedad de que la media aritmética es siempre mayor que la geométrica.

Hemos de tener en cuenta que en el proceso irreversible no intervienen más que las dos masas de líquido, y por consiguiente, el incremento neto de entropía del sistema coincide con el incremento neto de entropía del universo. En cambio, en el proceso reversible imaginado intervienen también los focos caloríficos cuya entropía varía en la misma proporción, pero en sentido opuesto a la del líquido calentado o enfriado. Por consiguiente, considerado globalmente el incremento de entropía del universo en este proceso (como en todos los procesos reversibles) será nulo.

Observemos que también en este caso el sistema se ha degradado termodinámicamente, ya que inicialmente teníamos dos focos a distinta temperatura entre los cuales podíamos disponer de una máquina térmica que realizara trabajo mecánico, y en cambio, al final no existe más que un foco a temperatura uniforme y, por tanto, no existe posibilidad de obtener trabajo. Todo proceso irreversible, que como hemos visto va acompañado de aumento de entropía, supone una degradación en el sentido de que se ha disminuido su eficacia para la producción de trabajo.

En todo proceso que se estudie hay que incluir en el balance de entropía cualquier parte del universo afectada. Así, si consideramos la congelación del agua de un embalse en una noche fría, la entropía del agua disminuye al ceder su calor de solidificación al medio ambiente y pasar a un estado más ordenado. El medio ambiente ha de incluirse en el sistema, ya que absorbe calor incrementando su entropía en una cantidad mayor que la cedida por el agua al encontrarse a una temperatura inferior. La entropía total del universo ha crecido.

¿Qué ocurre entonces con un refrigerador cuya temperatura inferior disminuya y la del exterior (más alta) aumenta? La entropía del sistema *refrigerador + alrededores* disminuye, pero el refrigerador funciona gracias a un compresor ligado, por ejemplo, a una central térmica, donde se quema un combustible con un incremento de entropía que compensa con creces aquella disminución aparente.

10.8. Desigualdad de Clausius. Principio de la evolución.—Estos resultados se pueden generalizar para el caso en que el sistema que realiza la transformación vuelva a las condiciones iniciales. Si la evolución es reversible ya vimos que la variación de entropía es nula, por ser esta magnitud una función de estado. En cambio, como veremos a continuación, si el proceso es irreversible, aunque el sistema vuelva a su estado original, la entropía del Universo ha crecido durante el proceso. Según el primer principio, la energía interna ni se crea ni se destruye. Según el segundo principio, *la entropía se crea en todo proceso irreversible, pero una vez creada no puede destruirse.*

En efecto, supongamos un ciclo motor no reversible descrito entre dos

focos a temperaturas T_1 y T_2 , siendo $T_1 > T_2$. El trabajo suministrado por el sistema será inferior al máximo que corresponde a un ciclo de Carnot reversible. Por tanto,

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} < \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

y en consecuencia:

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} < 0$$

Supongamos ahora un ciclo cualquiera en el cual uno o más procesos tienen lugar irreversiblemente. Si, del mismo modo que hicimos en la sección 10.1, superponemos sobre el diagrama de tal ciclo una serie de adiabáticas e isothermas que le reproduzcan, evidentemente algunas de ellas representarán procesos irreversibles y de acuerdo con la última expresión:

$$\sum \left(\frac{Q}{T} \right)_i < 0 \quad [10.16]$$

en donde hay que tener en cuenta que T se refiere a las temperaturas de los recintos con los cuales el sistema intercambia calor y no a la temperatura del sistema. Si los intercambios de calor son infinitamente pequeños y el número de focos es infinito, tendremos en el límite:

$$\oint \frac{d'Q_i}{T} < 0 \quad (\text{desigualdad de Clausius}) \quad [10.17]$$

mientras que en todo ciclo reversible $\oint d'Q/T = 0$. Los ciclos en que $\oint d'Q/T > 0$ son imposibles. No debe confundirse este resultado con la variación de entropía del sistema a lo largo del ciclo, pues por tratarse de una función de estado, si los puntos inicial y final son estados de equilibrio, $\int dS_1 = 0$, es decir, la variación neta de entropía en todo ciclo, sea reversible o irreversible, será nula.

En la figura 10.8 representamos en el punto 1 un estado de equilibrio y un sistema que evoluciona irreversiblemente hasta el punto 2 por el camino I , volviendo al estado inicial por el camino R , que es reversible. El ciclo será en total irreversible y la desigualdad de Clausius podrá escribirse en la forma:

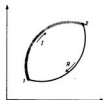


Fig. 10.8.—Cálculo de la entropía.

$$\int_1^2 \frac{d'Q_1}{T} + \int_2^1 \frac{d'Q_2}{T} < 0$$

La segunda integral representa la variación de entropía experimentada al pasar del punto 2 al 1, es decir:

$$\int_1^2 \frac{d'Q_1}{T} + (S_1 - S_2) < 0$$

o lo que es lo mismo:

$$\int_1^2 \frac{d'Q_1}{T} < S_2 - S_1 \quad ; \quad \frac{d'Q_1}{T} < dS \quad [10.18]$$

es decir, la magnitud $\int d'Q_1/T$ para una transformación irreversible es menor que el valor correspondiente a una transformación reversible que ligara los mismos estados inicial y final.

La ecuación [10.18] puede escribirse en la forma:

$$TdS = d'Q_1 + d'Q_p$$

en donde $d'Q_p$ representa el calor creado por las transformaciones irreversibles producidas en el interior del sistema. Fue llamado por Clausius «calor no compensado». Como *grado de irreversibilidad* o *producción de entropía* ΔS_p de una transformación puede tomarse el valor:

$$\Delta S_p = \int_1^2 \frac{d'Q_p}{T} = S_2 - S_1 - \int_1^2 \frac{d'Q_1}{T} > 0$$

Esta magnitud ΔS_p , siempre positiva, convierte en una igualdad la desigualdad de Clausius:

$$\oint \frac{d'Q_1}{T} + \Delta S_p = 0$$

Evidentemente:

$\Delta S_p > 0$ para todos los procesos reales.

$\Delta S_p = 0$ en los procesos reversibles.

$\Delta S_p < 0$ no ocurrirá nunca.

Si el sistema se considera térmicamente aislado, de modo que el flujo de calor al exterior sea nulo, se verifica $d'Q_1 = 0$, y por tanto:

$$\Delta S_p = S_2 - S_1 > 0 \quad ; \quad S_2 > S_1 \quad [10.19]$$

es decir, la entropía del estado final es mayor que la del inicial. En todo proceso irreversible de un sistema aislado la entropía total siempre aumenta. Dicho de otro modo, los cambios espontáneos que tienen lugar en un sistema aislado ocurren siempre en la dirección en que su entropía aumenta.

Si el sistema no está aislado y evoluciona irreversiblemente podemos escribir:

$$\Delta S_p = \Delta S (\text{sistema}) + \Delta S (\text{alrededores}) > 0$$

lo que equivale a la condición anterior si consideramos como sistema aislado el conjunto del sistema y sus alrededores.

Dentro del sistema, unas partes pueden aumentar de entropía y otras decrecer o no variar, pero es el total del sistema al que se refiere la ecuación [10.19]. Como la entropía es una función de estado, teniendo en cuenta la última condición, se le puede dar al segundo principio un nuevo enunciado. *Un sistema aislado no pasa jamás dos veces por el mismo estado; como el Universo es, en conjunto, un sistema aislado, su entropía crece constantemente con el tiempo, lo que marca un sentido a la evolución del mundo físico (principio de la evolución).*

Esta asimetría en el curso de los fenómenos naturales corresponde a la distinción psicológica entre pasado y futuro, y por esta razón se dice que la entropía es la «flecha indicadora del curso del tiempo». El segundo principio muestra la dirección de los cambios termodinámicos y con ello toma una importancia única en la filosofía natural. La noción del curso unidireccional del tiempo es la base de la experiencia humana del mundo físico. Es compatible con los ciclos biológicos: nacimiento y germinación, crecimiento y muerte. Sin embargo, la mayor parte de las leyes fundamentales de la física permanecen invariables cuando el tiempo τ se cambia por $-\tau$; para estas leyes la noción del tiempo unidireccional no es esencial. Sólo el cambio unidireccional de la entropía del Universo o de otro sistema completamente aislado proporciona un fundamento plausible del concepto del curso unidireccional del tiempo.

Simultáneamente al crecimiento de la entropía se verifica una degradación de la energía. Llegará un momento en el futuro en que la energía utilizable se agotará y la entropía del Universo pasará por un máximo. Alcanzado este valor máximo, lo que supone un equilibrio de todas las temperaturas y presiones del Universo, cesarán todas las transformaciones (a excepción de pequeñas fluctuaciones sin importancia) y sobrevendrá lo que Clausius llamó la «muerte térmica» (*Wärmethod*) del Universo (*). Sin embargo, la energía del Universo será la misma que actualmente.

10.9. Entropía y energía utilizable. — Cuando una máquina absorbe Q_1 calorías en un ciclo, una parte de este calor es utilizable en forma de trabajo: *energía utilizable*. Si las temperaturas del foco caliente y frío son T_1 y T_2 , respectivamente, esta energía utilizable será:

$$\text{Energía utilizable} \leq Q_1 \left[1 - \frac{T_2}{T_1} \right]$$

en donde el signo = se aplica a los procesos reversibles y el signo < a los irreversibles. Si la máquina absorbe sencillamente el calor Q_1 , parte de esta energía $Q_1 T_2 / T_1$ no puede utilizarse en forma de trabajo. Como Q_1 / T_1 representa el incremento de entropía del sistema en un proceso reversible, será:

$$\text{Energía no utilizable} = T_2 \Delta S$$

(*) En 1962, en un discurso dirigido a la Academia Pontificia de las Ciencias, decía Su Santidad Pío XII: «La ley de la entropía descubierta por Clausius nos demuestra que los fenómenos naturales espontáneos van siempre acompañados de una pérdida de energía utilizable; por tanto, en un sistema material aislado estos procesos a escala macroscópica cesarán con el tiempo. Esta triste necesidad... es una evidencia elocuente de la existencia de un Ser Necesario.»

Si existen irreversibilidades, la entropía del sistema se incrementa y la energía utilizable en forma de trabajo disminuye. *La entropía va asociada, pues, a la degradación de la energía.*

10.10. Interpretación estadística de la entropía.—La falta de conservación de la entropía en un sistema aislado, así como la imposibilidad de medir esta magnitud con un instrumento («entropímetro») tal como un termómetro o un manómetro, le dan un carácter extraño distinto a las demás magnitudes de la física. Existe, sin embargo, un aspecto interesante de la entropía que da cierta luz sobre el significado de esta magnitud aparentemente teórica, y es que, desde el punto de vista cinético, *la entropía puede considerarse como una medida del desorden del sistema.* Al estudiar los diferentes procesos que tienen lugar espontáneamente en la naturaleza, y por tanto, con un incremento de entropía, se comprueba que en todos ellos ha aumentado el desorden atómico interior del sistema que interviene. Por ejemplo, cuando un líquido se evapora a expensas de calor y, por tanto, con aumento de entropía, aumenta la energía cinética de sus moléculas, lo cual supone un movimiento más desordenado. En cambio, cuando un líquido se solidifica las moléculas toman súbitamente posiciones definidas y orientadas unas con respecto a otras, de modo que el desorden decrece considerablemente; en este caso la solidificación se realiza con cesión de calor y, por tanto, con disminución de entropía. La misma transformación de energía mecánica en calor que tiene lugar al comprimir un gas situado dentro de un émbolo lleva asociada la conversión del movimiento ordenado de un cuerpo (el émbolo) como conjunto al movimiento desordenado de las moléculas del gas.

El hecho de que la entropía de un sistema aislado no pueda decrecer durante cualquier transformación espontánea posee una clara interpretación desde un punto de vista estadístico. Fue Ludwig Boltzmann quien en 1877 introdujo conceptos estadísticos en la teoría del calor, asignando a cada estado una «probabilidad termodinámica» que es mayor cuanto más desordenado es dicho estado en sentido mecánico.

En general, todos los procesos espontáneos representan cambios de un estado a otro de mayor probabilidad, y como todos estos procesos llevan consigo un incremento de entropía, es lógica una correlación entre la entropía S de un sistema en un estado determinado y el número de configuraciones del sistema o probabilidad termodinámica, W del mismo. Tal relación fue establecida por Boltzmann en la forma:

$$S = k \ln W \quad [10.20]$$

teniendo en cuenta que la entropía es una propiedad aditiva (es decir, extensiva), en tanto la probabilidad termodinámica es una propiedad multiplicativa. En el capítulo 26 presentaremos una discusión más detallada de esta ecuación (k es la constante de Boltzmann: $k = R/N_A$).

Esta ecuación interpreta el segundo principio, $\Delta S \geq 0$; simplemente como la tendencia que posee un sistema aislado a desarrollarse de estados menos probables (valores pequeños de W) a estados más probables (valores

grandes de W); ésta es la mejor prueba de que *el segundo principio resulta ser una ley estadística*. De acuerdo con esta interpretación, si tenemos dos cuerpos a distintas temperaturas en presencia no podemos asegurar que el calor debe pasar del más caliente al más frío, sino simplemente afirmar que hay una gran probabilidad de que el calor pase del cuerpo más caliente al frío, pero que también existe una probabilidad, aunque muy reducida, de que pase en sentido contrario. La pequeñísima probabilidad de que este proceso tenga lugar (o cualquiera de los citados en la introducción del capítulo 9) es una consecuencia del gran número de átomos que contienen los sistemas macroscópicos.



Fig. 10.9. — Diablillo de Maxwell.

En el caso de sistemas cuyas dimensiones sean comparables a las dimensiones de las moléculas, la diferencia entre calor y trabajo desaparece, y por tanto, los parámetros termodinámicos, entropía, temperatura, etc., no tienen significado. Esto conduce a la afirmación de que el segundo principio de la termodinámica no es aplicable a tales microsistemas, que realmente no son sistemas termodinámicos.

Según F. Engels, en su obra *Dialectics of Nature*, y otros autores materialistas basados en un Universo ilimitado, sin principio ni fin en el tiempo y en el espacio, existe también un límite superior de aplicación del segundo principio, de tal modo que no puede afirmarse su cumplimiento en sistemas infinitos como el Universo. Esto ha conducido a fuertes controversias filosóficas sobre la «muerte térmica» del universo predicha por Clausius.

Maxwell imaginó un proceso que contradice aparentemente el segundo principio de la termodinámica. Supongamos que una vasija con un gas a temperatura uniforme está dividida en dos compartimientos, *A* y *B*, que pueden ponerse en comunicación mediante una llave controlada por un ser sobrehumano que viene denominándose *diablillo de Maxwell* (fig. 10.9). Este gobierna la llave de modo que deja pasar de *B* a *A* aquellas moléculas de velocidad superior a la media y de *A* a *B* aquellas de velocidad inferior a la media. De este modo quedan en *A* las moléculas más rápidas y en *B* sólo las lentas, es decir, la temperatura en *A* se eleva y en *B* desciende, con lo que disminuye la entropía del conjunto, en contra del segundo principio de la termodinámica. Un diablo menos discriminador podría también gobernar la llave de modo que dejase pasar *todas* las moléculas de *A* hacia *B*, por ejemplo, y que interrumpiese el paso de las moléculas de *B* hacia *A*. Así conseguiría una diferencia de presión en lugar de una diferencia de temperatura, desafiando de nuevo el segundo principio, ya que esta situación podría explotarse de nuevo para dar trabajo útil.

¿Sería posible realizar lo mismo, no con auxilio de un diablillo real, sino con algún diminuto aparato físico que actuase de igual modo? En realidad, no hay tal contradicción, pues para seleccionar las moléculas en el instante en que éstas llegan a la puerta de comunicación el «diablillo», o cualquier aparato físico que le sustituyera, ha de poseer cierto grado de «información», *I* (el «antídoto» de la entropía). Según Brillouin, el «diablillo

llo» debería usar una diminuta lámpara o antorcha para reconocer las moléculas, y la disminución de entropía correspondiente a este proceso viene compensada por el consumo de información necesaria para que el diablo maniobre correctamente la llave de paso. De acuerdo con esta teoría, la desigualdad $\Delta S \geq 0$ debería reemplazarse por la siguiente: $\Delta(S - I) \geq 0$. La información I crece más lentamente que la entropía, S (toda ganancia en información viene necesariamente contrarrestada por una variación mayor de entropía): $\Delta I < \Delta S$ (véase sec. 26.9).

El azar, que interviene primordialmente en los conjuntos formados por un número inmenso de moléculas que constituyen los sistemas materiales, no puede producir otra cosa más que un desorden cada vez mayor. La entropía corresponde al máximo desorden.

La vida, que por esencia es organización, aparece en estas condiciones, según la expresión de Teilhard de Chardin, como un *desafío a la entropía*.

Sin embargo, los seres vivos, para continuar viviendo y crecer sus estructuras, han de metabolizar los alimentos, y al hacerlo así aumentan la entropía de su medio ambiente en un grado mayor que el que corresponde al aumento de su propio orden. El fenómeno de la vida no contradice el segundo principio.

10.11. Ecuación fundamental de la termodinámica.—Combinando las expresiones matemáticas del primero y segundo principio para una transformación elemental reversible con magnitudes específicas se obtiene:

$$\left. \begin{aligned} d'q &= du + pdv \\ d'q &= Tds \end{aligned} \right\} \boxed{Tds = du + pdv} \quad [10.21]$$

ecuación fundamental de la termodinámica (también llamada ecuación de Gibbs), que por su importancia podríamos comparar a la ecuación $f = ma$ de la mecánica. En el caso de sistemas no químicos sería (sec. 5.8), en general:

$$Tds = du + \sum Y_j dX_j \quad [10.22]$$

Teniendo en cuenta [10.20], puede escribirse en la forma:

$$kTd \ln W = du + \sum Y_j dX_j \quad [10.23]$$

que sirve de enlace de la termodinámica con la mecánica estadística.

EJERCICIOS

1. Calcúlese la variación de entropía que tiene lugar cuando 100 gramos de mercurio sólido a la temperatura de fusión (-39°C) se calientan hasta la temperatura de 100°C (calor de fusión, 3 Kcal/Kg.; calor específico medio en ese intervalo de temperaturas, 0'0335 cal/g $^\circ\text{C}$).
2. La densidad del nitrógeno en condiciones normales es de 0'001251 g/cm³. Determinese la variación de entropía específica en clausius y onnes que resulta al comprimirlo isotérmicamente hasta que su densidad alcanza el valor 0'001751 g/cm³.
3. ¿Qué relación existe entre la entropía específica expresada en calorías por gramo y por grado centígrado y la expresada en Btu por libra y por grado Fahrenheit?
4. Determinese, en función de la presión y de las capacidades caloríficas, la va-

ENTROPIA

riación de entropía que experimenta un gas perfecto que sufre una transformación politrópica de coeficiente k al pasar de un estado A a otro estado B .

5. Estúdiese la variación de entropía del sistema formado por 1 Kg. de agua a 25°C y 2 Kg. de hielo fundente al ponerlos en contacto en un recinto adiabático.

6. Cinco moles de nitrógeno se comprimen de 1 a 100 atmósferas a la vez que su temperatura crece de -20°C a 200°C . Calcúlese la variación de entropía en clausius.

7. A partir de la ecuación [10.21] dedúzcase la regla de Maxwell establecida en la sección 7.5.

8. Las estrellas, al enfriarse, emiten cantidades enormes de energía y, por tanto, su entropía disminuye espontáneamente. ¿Falla aquí el segundo principio de la termodinámica?

9. En el crecimiento de un vegetal se incrementa espontáneamente su orden interno. ¿Contradice ello el principio de incremento de la entropía?

10. Demostrar que la desigualdad de Clausius se cumple en una máquina de Carnot que por causa de fricciones sólo posee un rendimiento igual a $1/3$ del valor teórico.

11. Un Kg. de agua a 0°C se pone en contacto con un foco calorífico a 100°C . ¿Cuáles son las variaciones de entropía del agua, del foco y del universo cuando el agua alcanza la temperatura de 100°C ? (R. $\Delta S_{\text{agua}} = 312 \text{ cal/}^{\circ}\text{K}$; $\Delta S_f = -268 \text{ cal/}^{\circ}\text{K}$; $\Delta S_u = 44 \text{ cal/}^{\circ}\text{K}$.)

12. Calcular la variación de entropía que tiene lugar en la mezcla isoterma de $22'4 \text{ lit.}$ de O_2 y $22'4 \text{ lit.}$ de N_2 a 0°C y 1 atm. de presión. (R. $\Delta S = 2R \ln 2$.)

13. Representar el ciclo de Carnot de un gas ideal en coordenadas (U, V) , (Q, V) , (W, V) , (U, H) , (P, T) , (V, T) , (S, T) y (U, T) .

11

APLICACIONES CONJUNTAS DE LOS DOS PRINCIPIOS DE LA TERMODINAMICA

11.1. Método general.—La termodinámica sorprende de primera intención por la abstracción de sus razonamientos y la gran variedad de combinaciones posibles que pueden establecerse con sus variables. Sin embargo, a partir de razonamientos generales se deducen consecuencias muy concretas. Así, en este capítulo vamos a ver cómo sin hacer ninguna hipótesis sobre la estructura de la materia y sólo por razonamientos puramente lógicos, combinando los dos principios de la termodinámica, se obtienen una serie de relaciones entre las magnitudes que expresan las propiedades mecánicas y térmicas de los cuerpos.

El método general de aplicación consiste en las siguientes operaciones: 1.º, se expresan ΔQ y ΔW en función de las variables independientes necesarias y suficientes para definir el estado del sistema; 2.º, se deducen los valores de dU y dS a partir de la formulación matemática del primero y segundo principio de la termodinámica; 3.º, se expresa que ambas diferenciales son exactas. Veamos a continuación algunos ejemplos de aplicación con sistemas homogéneos.

11.2. Variables v y T .—De acuerdo con las normas establecidas, tenemos:

$$1.º \quad \Delta Q = C_v dT + l dv \quad ; \quad \Delta W = p dv$$

2.º Por el primero y segundo principios:

$$dU = \Delta Q - \Delta W = C_v dT + (l - p) dv$$

$$dS = \frac{\Delta Q}{T} = \frac{C_v dT}{T} + \frac{l}{T} dv$$

3.º Por ser dU y dS diferenciales exactas:

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial v} \right)_T = \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_v - \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \quad [11.1]$$

$$\frac{1}{T} \left(\frac{\partial C_v}{\partial v} \right)_T = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_v - \frac{l}{T^2} \quad [11.2]$$

$$l = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \quad [11.3]$$

y como, según vimos en la sección 5.9:

$$l = \frac{C_p - C_v}{(\partial v / \partial T)_p} \quad [11.4]$$

igualando [11.3] y [11.4] tenemos:

$$C_p - C_v = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \quad [11.5]$$

relación entre C_p y C_v , que se denomina *fórmula generalizada de Mayer*, válida para cualquier sustancia homogénea.

Recordando que los coeficientes calorimétricos α y β vienen relacionados con las derivadas parciales que intervienen en la ecuación [11.5] en la forma $\alpha v = (\partial v / \partial T)_p$ y $(\beta p) = (\partial p / \partial T)_v$, resulta:

$$C_p - C_v = T\beta p \alpha v = T\alpha^2 v / k \quad [11.6]$$

ecuación que nos permite medir la diferencia $C_p - C_v$, para cualquier sustancia de la que se conozcan α y k , aunque la ecuación de estado sea desconocida.

Si en esta ecuación C_p y C_v representan los calores molares de la sustancia, v es el correspondiente volumen molar. Como T , v y k son siempre positivos, aunque α puede ser negativo (por ejemplo, para el agua entre 0° y 4° C), será $\alpha^2 > 0$ y, por tanto, siempre $C_p - C_v > 0$. En el cero absoluto, en donde k sigue teniendo un valor finito, se cumplirá $C_p = C_v$.

La diferencia entre C_p y C_v es del orden del 5% en la mayor parte de los sólidos a la temperatura ambiente, decreciendo rápidamente con la temperatura.

A veces la ecuación [11.6] suele escribirse en la forma:

$$C_p - C_v = A C_p^2 T \quad (\text{relación de Grüneisen})$$

en donde $A = \alpha^2 v / k C_p^2$ es una magnitud prácticamente constante (por ejemplo, para el cobre $A = 1.74 \cdot 10^{-4}$ mol/cal a 1000° K y $1.53 \cdot 10^{-4}$ a 100° K).

Obsérvese también que α es nulo para el agua a la temperatura de 4° C, en que su densidad es máxima; por tanto, a esa temperatura $C_p = C_v$. Lo mismo se cumple para cualquier otro cuerpo que posea un máximo o un mínimo en su densidad.

11.3. Variables p y T .—Siguiendo la misma marcha que en la sección 11.2, tendríamos:

$$1.^\circ \quad \Delta Q = C_p dT + h dp$$

$$\Delta W = p dv = p \left[\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T dp \right]$$

$$2.^\circ \quad dU = \Delta Q - \Delta W = \left[C_p - p \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right] dT + \left[h - p \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T \right] dp$$

$$dS = \frac{\Delta Q}{T} = \frac{C_p}{T} dT + \frac{h}{T} dp$$

3.º Aplicando la propiedad de las diferenciales exactas a dU , resulta:

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p} \right)_T - p \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T \partial p} \right)_{p, T} - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p - p \left(\frac{\partial^2 v}{\partial p \partial T} \right)_{T, p}$$

es decir:

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \quad [11.7]$$

Por otro lado, de la expresión dS resulta:

$$\frac{1}{T} \left(\frac{\partial C_p}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p - \frac{h}{T^2}$$

o sea:

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p - \frac{h}{T} \quad [11.8]$$

Comparando [11.7] y [11.8] tenemos:

$$\boxed{h = -T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p} \quad [11.9]$$

Igualando este valor de h con el obtenido en la sección 5.9:

$$h = - \frac{C_p - C_v}{(\partial p / \partial T)_v}$$

resulta de nuevo la ecuación generalizada de Mayer [11.5].

11.4. **Aplicación a los gases perfectos.**—La fórmula generalizada de Mayer se simplifica notablemente para los gases perfectos. En efecto, sustituyendo los valores de $(\partial v/\partial T)_p$ y $(\partial p/\partial T)_v$, correspondientes a un gas perfecto en [11.5] resulta: $C_p - C_v = R$.

Igualmente los valores de l y h resultan ser:

$$l = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = p \quad ; \quad h = -T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = -v \quad [11.10]$$

valores que sustituidos en [11.1] y [11.7] nos dan:

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial v} \right)_T = 0 \quad ; \quad \left(\frac{\partial C_p}{\partial p} \right)_T = 0$$

de acuerdo con lo que ya estudiamos en las secciones 6.2 y 6.3.

11.5. **Variación de la temperatura en una transformación adiabática.** Apliquemos el valor de h deducido en la sección 11.3 a la ecuación calorimétrica, $\Delta Q = C_v dT + h dp$. Resulta:

$$\Delta Q = C_v dT - T (\partial v/\partial T)_p dp \quad [11.11]$$

Si la transformación es adiabática, $\Delta Q = 0$, y por tanto:

$$dT = \frac{T}{C_p} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dp \quad [11.12]$$

ecuación que nos permite conocer el sentido de las variaciones de temperatura. Si se trata de una *compresión*, $dp > 0$, ocurrirá que:

$$\left. \begin{aligned} dT > 0 & \text{ cuando } (\partial v/\partial T)_p > 0 \\ dT < 0 & \text{ cuando } (\partial v/\partial T)_p < 0 \end{aligned} \right\} \quad [11.13]$$

Casi siempre al calentar un cuerpo a presión constante el volumen aumenta. Por lo tanto, *al comprimirle, éste se calienta*. Un caso en el que al calentar hay disminución de volumen es el del agua al pasar de 0° a 4° C; por consiguiente, en este caso una compresión produce un enfriamiento.

Por el contrario, si se trata de una *expansión*, $dp < 0$, y entonces:

$$\left. \begin{aligned} dT > 0 & \text{ cuando } (\partial v/\partial T)_p < 0 \\ dT < 0 & \text{ cuando } (\partial v/\partial T)_p > 0 \end{aligned} \right\} \quad [11.14]$$

es decir, en general una *expansión adiabática irá acompañada de enfriamiento*. En todo momento la variación de temperatura es tal que se opone a la causa que la produjo (analogía con el *principio de Le Chatelier*).

Ejercicio.—Supongamos un ciclo de Carnot con agua como sustancia de trabajo operando entre las isotermas 2° y 6° C. Teniendo en cuenta que la compresión isoterma del agua a 2° C se realiza con absorción de calor por ser $\alpha < 0$, parece a primera vista

que el calor se convierte íntegramente en trabajo en contra del segundo principio («paradoja de Sommerfeld») (*). ¿Cómo puede resolverse esta contradicción?

Solución.—La paradoja se debe a que para el agua a 4°C la isoterma es también isentrópica. En efecto, según [11.11], si $\alpha = (1/v)(\partial v/\partial T)_p = 0$ para el agua a 4°C a cualquier presión,

$$T ds = C_p dT$$

y la integración a temperatura constante supone un proceso isentrópico. Por tanto, ninguna isentrópica puede cortar la isoterma de 4°C; las adiabáticas implícitamente supuestas en el enunciado no existen.

11.6. Estudio termodinámico de la tracción de un alambre: efecto termoelástico.—Por regla general, el estado de un sólido no puede definirse más que con la ayuda de un gran número de variables, y por ello la aplicación rigurosa de los principios resulta difícil. Sin embargo, con objeto de demostrar que el método termodinámico es válido también para los sólidos, estudiaremos el caso de *deformación termoelástica* de un alambre, suponiendo despreciables los fenómenos de histéresis. En estas condiciones la longitud, l , del hilo depende de dos variables: la fuerza de tracción, F , y la temperatura, T , y podemos escribir fórmulas semejantes a las deducidas para fluidos homogéneos. La longitud del alambre jugará el papel del volumen y la fuerza el de la presión, p , cambiada de signo; por tanto, el trabajo realizado *contra* el hilo en un alargamiento elemental, dl , será:

$$\Delta W = -F dl = -F (\partial l/\partial T)_F dT - F (\partial l/\partial F)_T dF \quad [11.15]$$

Experimentalmente puede comprobarse que la tracción va acompañada de una variación de temperatura. Sea dT el cambio de temperatura que corresponde a la aplicación de una fuerza adicional dF . La ecuación calorimétrica correspondiente será:

$$\Delta Q = C dT + K dF \quad [11.16]$$

siendo C la capacidad térmica del alambre a tracción constante y K una constante que juega en el alambre el mismo papel que l o h en los fluidos homogéneos. Por tanto, teniendo en cuenta [11.15] y [11.16] las expresiones matemáticas de los dos principios serán:

$$\begin{aligned} dU = \Delta Q - \Delta W &= \left[C + F \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_F \right] dT + \left[K + F \left(\frac{\partial l}{\partial F} \right)_T \right] dF \\ dS &= \frac{\Delta Q}{T} = \frac{C}{T} dT + \frac{K}{T} dF \end{aligned}$$

e imponiendo la condición de exactitud, resulta, después de simplificar:

$$\left(\frac{\partial C}{\partial F} \right)_T = \left(\frac{\partial K}{\partial T} \right)_F - \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_F ; \quad \left(\frac{\partial C}{\partial F} \right)_T = \left(\frac{\partial K}{\partial T} \right)_F - \frac{K}{T}$$

(*) A. SOMMERFELD, *Thermodynamics and Statistical Mechanics*. Academic Press, Inc., New York, 1956, págs. 347, 359.

de donde se deduce para K el valor:

$$K = T \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_K \quad [11.17]$$

y teniendo en cuenta la definición del coeficiente de dilatación lineal de un sólido $\lambda l = (\partial l / \partial T)_p$, resulta $K = T\lambda l$.

Por consiguiente, la ecuación calorimétrica [11.16] puede escribirse en la forma:

$$\Delta Q = C dT + T\lambda dF$$

y si el alambre experimenta una deformación adiabática, $\Delta Q = 0$:

$$C dT_s + T\lambda dF_s = 0$$

$$dT_s = - \frac{T\lambda}{C} dF_s \quad [11.18]$$

Si λ es positivo (caso ordinario), una tracción $dF_s > 0$ va acompañada de enfriamiento, $dT_s < 0$, y una compresión $dF_s < 0$, de calentamiento, $dT_s > 0$. Existen algunos cuerpos, como el caucho negro, que tienen un coeficiente de dilatación negativo (se contraen al calentarse); en estas sustancias las variaciones térmicas en una deformación adiabática tienen signo contrario a los expuestos.

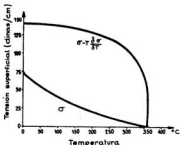


Fig. 11.1. — Variación de σ y de la función $\sigma - T \partial\sigma/\partial T$ con la temperatura para el agua.

11.7. Estudio termodinámico de la tensión superficial. Desde el punto de vista energético, la tensión superficial de un líquido puede definirse por el incremento de energía superficial por unidad de área. Para aumentar la superficie un incremento infinitesimal dA a temperatura constante hay que aplicar una fuerza exterior, y el trabajo realizado vale:

$$\Delta W = -\sigma dA$$

siendo σ el coeficiente de tensión superficial que depende de la temperatura y de la naturaleza del líquido. Este coeficiente decrece con la temperatura y se anula en el valor crítico (fig. 11.1). El decrecimiento con T se verifica de tal modo que $d\sigma/dT$ es cada vez menor hasta anularse también a la temperatura crítica. El primer

principio de la termodinámica, como vimos en la sección 5.8, toma en este caso la forma:

$$dU = d'Q + \sigma dA$$

De igual modo podemos definir una ecuación calorimétrica con las variables T y A :

$$d'Q = C_A dT + a dA$$

en donde a representa el mismo papel que l o h en los fluidos y viene definido por el cociente $(d'Q/dA)_T$. Representa, pues, un calor latente de extensión isoterma.

Por tanto, los dos principios termodinámicos toman la forma:

$$dU = C_A dT + (\sigma + a) dA \quad [11.19]$$

$$dS = \frac{d'Q}{T} = \frac{C_A}{T} dT + \frac{a}{T} dA$$

y aplicando la condición de exactitud, igual que en los casos anteriores, se demuestra que:

$$a = -T \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_A ; \quad \left(\frac{\partial C_A}{\partial A} \right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial T^2} \right)_A \quad [11.20]$$

Como σ es una función decreciente con la temperatura a será siempre positivo, anulándose en la temperatura crítica, ya que entonces $d\sigma/dT = 0$. Sustituyendo este valor de a en [11.19] resulta:

$$dU = C_A dT + \left[\sigma - T \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_A \right] dA$$

Teniendo en cuenta que σ es independiente de la superficie del líquido, resulta para una transformación finita e isoterma:

$$U_2 - U_1 = (\sigma - T d\sigma/dT) A$$

ecuación que representa la energía necesaria para que la superficie del líquido se incremente en la magnitud A . La expresión $\sigma - T d\sigma/dT$ es, por tanto, la energía superficial por unidad de área y viene representada gráficamente en la figura 11.1 en función de la temperatura. Lógicamente se anula para la temperatura crítica.

Por otra parte, en un intervalo amplio de temperaturas (lejos de la temperatura crítica) la relación entre σ y T es lineal y aproximadamente $d\sigma/dT = \text{Cte}$, o sea $d^2\sigma/dT^2 = 0$. Por tanto, de la segunda de las [11.20] resulta:

$$(\partial C_A / \partial A)_T = 0 \text{ (aproximadamente)}$$

lo que nos dice que C_A , capacidad calorífica del líquido a superficie constante, es independiente del valor dado a esta superficie: *para calentar un líquido hay que suministrarle la misma cantidad de calor cualquiera que sea su superficie.*

Si la superficie del liquido varía adiabáticamente, se verifica que:

$$C_A dT, - T \frac{d\sigma}{dT} dA, = 0 \quad ; \quad dT, = \frac{T}{C_A} \frac{d\sigma}{dT} dA,$$

Como la tensión superficial disminuye con la temperatura (fig. 11.1) (anulándose a la temperatura crítica), $d\sigma/dT$ será siempre negativo, y por tanto:

$$dT, < 0 \text{ (enfriamiento) cuando } dA, > 0 \text{ (extensión)}$$

lo cual es lógico, ya que al aumentar la superficie se incrementa la energía superficial a expensas de la energía interna y el liquido se enfría. Si $dA, < 0$ (disminución de superficie), $dT, > 0$ (calentamiento). En este caso se cumple también el principio de Le Chatelier.

11.8. Compresibilidad adiabática. — Combinando el segundo principio de la termodinámica con la tercera ecuación calorimétrica, estudiada en la sección 5.9, resulta:

$$\Delta Q = \lambda dv + \mu dp = \frac{C_p dv}{(\partial v / \partial T)_p} + \frac{C_p dp}{(\partial p / \partial T)_p} = \frac{C_p}{\alpha v} dv + \frac{C_p}{\alpha} k dp = T ds$$

En una transformación adiabática, $ds = 0$, y por tanto:

$$C_p dv, / v = - C_p k dp,$$

es decir:

$$-\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_s = k \frac{C_p}{C_p} = \frac{k}{\gamma}$$

El primer miembro de la ecuación anterior, por su analogía formal con el coeficiente de compresibilidad isoterma, se denomina *coeficiente de compresibilidad adiabática* y lo representaremos con el símbolo k_s , es decir, se verifica:

$$\boxed{k_s = k / \gamma} \quad [11.21]$$

Como $\gamma > 1$ resulta, evidentemente, $k_s < k$, resultado lógico, ya que un incremento de presión adiabático supone siempre un aumento de temperatura y, por tanto, una dilatación que se opone a dicha compresión: la *compresibilidad adiabática es siempre inferior a la isoterma*.

11.9. Ecuación de Clausius-Clapeyron. — En un cambio de estado la temperatura permanece constante durante la transformación. Por consiguiente, si en la ecuación calorimétrica:

$$\Delta Q = C, dT + l dv$$

hacemos $dT = 0$ y recordamos el valor de l deducido en la sección 11.2 resulta:

$$\Delta Q = l dv = T (\partial p / \partial T), dv$$

Integrando la ecuación anterior, teniendo en cuenta que $(\partial p/\partial T)_v$ es independiente del volumen y T permanece constante durante la transformación, y llamando L al calor de cambio de estado por unidad de masa, resulta la ecuación de Clausius-Clapeyron:

$$\boxed{L = T(v_2 - v_1) (\partial p/\partial T)_v} \quad [11.22]$$

en donde v_1 y v_2 son los volúmenes específicos inicial y final de la sustancia. En el capítulo 13 insistiremos de nuevo sobre esta ecuación que se puede aplicar en todas las transformaciones reversibles de sistemas invariantes, cambios de estado físicos, cambios de estado alotrópicos, equilibrios químicos, etc.

EJERCICIOS

1. Calcúlese en joules el calor desarrollado al comprimir isotérmicamente un mol de mercurio a 0° desde la presión atmosférica normal hasta la presión de 101 atmósferas. Datos: $\alpha = 18 \cdot 10^{-5} \text{ grad}^{-1}$; $\rho = 13600 \text{ kg/m}^3$; peso atómico, 200'6. (R. $Q_1 = -7342 \text{ J/kg mol}$.)
2. Calcúlese la variación de temperatura que experimenta un alambre de acero a 27°C cuando sobre él se realiza una tracción de 100 kg/mm^2 . Datos: $\lambda = 2 \cdot 10^{-5} \text{ grad}^{-1}$; calor específico, $c = 0'11 \text{ cal/g } ^\circ\text{C}$; densidad, 77 g/cm^3 . (R. $\Delta T = -0'166^\circ \text{K}$.)
3. Calcúlese el calor específico del vapor de agua saturante a 105°C , sabiendo que el calor específico del agua líquida a la misma temperatura es de $1'025 \text{ cal/g } ^\circ\text{C}$ y que el calor de vaporización viene dado por la ecuación $L = 606'5 - 0'695 t \text{ cal/g}$. (R. $C'' = -1'081 \text{ cal/g } ^\circ\text{C}$.)
4. Calcúlese en unidades Giorgi el coeficiente de compresibilidad adiabático del nitrógeno a la presión atmosférica normal y considerado como un gas perfecto. (R. $k_s = 0'75 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{nt}$.)
5. Calcúlese para un mol de gas perfecto monoatómico en condiciones normales el valor de la expresión $(\partial p/\partial T)_v$. (R. $(\partial p/\partial T)_v = 940 \text{ nt/m}^3 \cdot \text{K}$.)
6. Calcúlese para un gas perfecto diatómico el valor de la expresión:

$$x = \frac{(\partial p/\partial T)_s}{(\partial p/\partial T)_v}$$

(R. $x = 3'5$.)

7. Hállese la diferencia entre los calores molares a presión y volumen constante para el mercurio a 0°C y presión normal, sabiendo que $\alpha = 18 \cdot 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ y $k = 4 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{nt}$. Densidad, 13600 kg/m^3 . Peso atómico, 200'6.
8. Calcular la cantidad de calor que hay que suministrar al agua a 20°C contenida en un recinto para que su superficie libre se incremente en 1 cm^2 . [Tensión superficial del agua, $\sigma = (76 - 0,170 t) 10^{-3} \text{ nt/m}$.] (R. $Q = 1'19 \cdot 10^{-3} \text{ cal}$.)
9. Demostrar que en un cambio de fase de líquido a vapor se cumple $c''_s - c'_s = -dL/dT - L/T$, en donde L es el calor latente de vaporización, c''_s el calor específico del vapor saturado y c'_s el calor específico del líquido saturado.

12.1. Funciones termodinámicas.—Ya hemos visto cómo el estado de un sistema puede especificarse por medio de una serie de variables, p , V , T , S , entre las cuales existen ciertas relaciones como son la ecuación de estado y las expresiones matemáticas de los dos principios termodinámicos. En aquellos casos en que la función de estado no es conocida pueden introducirse otras funciones cuyo estudio resulta muy útil para simplificar las operaciones matemáticas conectadas con un cambio en el estado del sistema. Estas funciones se denominan *funciones termodinámicas*, y entre ellas las más importantes son la *energía interna*, la *entalpía*, la *energía libre* o *función de Helmholtz* y la *entalpía libre* o *función de Gibbs*. Estudiaremos a continuación las dos últimas.

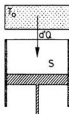


Fig. 12.1.— El sistema S intercambia calor con un solo foco.

Entre ellas las más importantes son la *energía interna*, la *entalpía*, la *energía libre* o *función de Helmholtz* y la *entalpía libre* o *función de Gibbs*. Estudiaremos a continuación las dos últimas.

12.2. Función de Helmholtz.—Consideremos un sistema, S (fig. 12.1), capaz de realizar trabajo de expansión, intercambiando calor con un solo foco a la temperatura T_0 . Este foco puede ser la atmósfera, cuya temperatura permanecerá invariable en cualquier proceso realizado por el sistema.

El trabajo realizado durante el proceso infinitesimal del sistema entre dos estados de equilibrio será, según el primer principio:

$$d'W = -dU + d'Q \quad [12.1]$$

Esta expresión nos indica que el trabajo realizado por el sistema procede en parte del calor $d'Q$ absorbido del foco a temperatura T_0 y en parte de la disminución de energía interna, $-dU$.

Además, en virtud del segundo principio, si dS representa el cambio de entropía del sistema y $dS_0 = -d'Q/T_0$, el cambio de entropía del foco se verificará:

$$dS + dS_0 = dS - d'Q/T_0 \geq 0$$

o sea, $d'Q < T_0 dS$, y sustituyendo en [12.1]:

$$d'W < -dU + T_0 dS$$

En un proceso finito entre los estados de equilibrio 1 y 2 resultaría por integración:

$$W < (U_1 - U_2) - T_0 (S_1 - S_2)$$

y en el caso de que las temperaturas inicial y final del sistema y la temperatura del foco fuesen todas iguales, $T_1 = T_2 = T_0 = T$, la ecuación anterior tomaría la forma:

$$W_T < [(U_1 - TS_1) - (U_2 - TS_2)]_T$$

La función $U - TS$ se denomina *energía libre* o *función de Helmholtz* (*) y la representaremos con la letra F . Por tanto:

$$F = U - TS \quad [12.2]$$

$$W_T < (F_1 - F_2)_T \quad [12.3]$$

Si la transformación es reversible e isoterma:

$$W_{rev} = F_1 - F_2 \quad [12.4]$$

Si es irreversible:

$$W_{irrev} < F_1 - F_2 \quad [12.5]$$

La ecuación [12.4] nos permite dar una interpretación física a esta magnitud. Como el trabajo reversible es el máximo que se puede obtener en una transformación:

$$W_{max} = F_1 - F_2 \quad [12.6]$$

es decir, el máximo trabajo suministrado en una transformación, durante la cual el sistema posee temperaturas inicial y final iguales a las de los alrededores, T , viene medido por la disminución de su energía libre (y no de la energía interna como en los procesos adiabáticos). Por este motivo a esta función se la llama *función trabajo*. En los procesos isotermos F juega el mismo papel que U en los adiabáticos.

En particular, si la transformación es irreversible y el trabajo es nulo, de [12.5] resulta:

$$F_1 > F_2$$

es decir, la energía libre disminuye en el proceso. Obsérvese que toda transformación va acompañada de un cambio en la función de Helmholtz; pero únicamente cuando el proceso es isotérmico y reversible este cambio mide el trabajo máximo utilizable.

Por ello para calcular la variación de energía libre de una transformación cualquiera es preciso imaginar un proceso reversible que ligue los mismos estados inicial y final y calcular entonces el balance de trabajo en la transformación.

(*) La nomenclatura y símbolos de estas funciones distan mucho de estar unificados en la bibliografía universal. La expresión «energía libre» se utiliza a veces para designar la magnitud G que hemos denominado aquí «entalpía libre», siguiendo las tendencias más modernas.

De la expresión [12.2] resulta $U = F + TS$, es decir, la energía interna de un sistema puede considerarse como suma de dos términos: la energía libre, F , y la *energía ligada* o *termentropía*, TS , que no puede utilizarse:

$$\text{energía interna} = \text{función de Helmholtz} + \text{termentropía}$$

Obsérvese que al crecer S en un sistema aislado aumenta la termentropía, y como U es constante disminuye la energía libre.

La variación de energía interna al pasar de un estado a otro viene medida (recuérdese que $U_1 - U_2 = Q'_{12}$) por la cantidad de calor desarrollada en la transformación efectuada a volumen constante, mientras que la variación de energía libre viene medida por el trabajo máximo, pero tanto en un caso como en otro lo que podemos determinar son las variaciones energéticas y no sus valores absolutos.

12.3. Función de Gibbs.—La función de Gibbs, G , se define mediante la ecuación:

$$G = U - TS + pV \quad [12.7]$$

según la cual, entre G , F y $H = U + pV$ existen las relaciones:

$$G = F + pV = H - TS \quad [12.8]$$

es decir, G se relaciona con F del mismo modo que H con U . De aquí que a G se le llame también *entalpía libre*.

La ventaja del empleo de esta función es manifiesta en los procesos a p y T constantes. En efecto, en un proceso isobárico, denominando con los subíndices 1 y 2 a las condiciones iniciales y finales, resulta de [12.8]:

$$(G_1 - G_2)_p = (F_1 - F_2)_p + p(V_1 - V_2) \quad [12.9]$$

o bien indicando con el símbolo ∇ la *disminución* y con el símbolo Δ el *incremento* de la función correspondiente:

$$\nabla G_p = \nabla F_p - p\Delta V \quad [12.10]$$

Si además el cambio es isotérmico y reversible, según [12.6], ∇F mide el trabajo total que se obtiene en el cambio dado, el cual puede incluir otras formas de trabajo distintas a las de expansión, como, por ejemplo, trabajo eléctrico o superficial. Por tanto:

$$\nabla G_p = W_{\text{max}} - p\Delta V \quad [12.11]$$

es decir, la disminución de la función de Gibbs mide la diferencia entre el trabajo reversible total y el trabajo de expansión, y por ello se llama a veces *trabajo neto* (trabajo *no mecánico*).

Obsérvese que entre H y G existe la relación:

$$H = G + TS$$

es decir:

$$\text{entalpía} = \text{función de Gibbs} + \text{termentropía}$$

En una reacción a volumen constante, según [12.10], $\Delta F = \Delta G$. La diferencia entre ΔF y ΔG es generalmente pequeña, sobre todo para sólidos y líquidos en que los cambios de volumen son muy pequeños.

Evidentemente, F y G son propiedades termodinámicas del sistema, ya que por tratarse de una ecuación explícita en función de variables que dependen sólo del estado del sistema, sus diferenciales son exactas y se cumplirá:

$$\oint dF = 0 \quad \oint dG = 0$$

En la figura 12.2 se ofrece un esquema de las relaciones que ligan estas magnitudes.

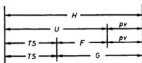


Fig. 12.2.—Relaciones entre las funciones U , F , G y H .

12.4. Propiedades de las funciones termodinámicas. — Generalmente, en una fórmula termodinámica entran una variable del grupo mecánico (p o V) y una variable del grupo calórico (T o S). Combinando estas variables se presentan cuatro casos:

a) *Variables V y S . Función termodinámica U .* — Por combinación de los dos principios termodinámicos resulta:

de donde se deduce:

$$dU = TdS - pdV$$

$$T = (\partial U / \partial S)_V \quad ; \quad p = -(\partial U / \partial V)_S \quad [12.12]$$

La energía interna se comporta como una «energía potencial», y las variables intensivas p y T («fuerzas termodinámicas») se expresan como gradientes de U (recuérdese que en mecánica la fuerza, f , se relaciona con el potencial, V , según la ecuación $f = -dV/dr$).

La primera de las [12.12] permite definir la temperatura a partir de los conceptos de energía interna y entropía. Se utiliza mucho en mecánica estadística para determinar la temperatura de un sistema en un proceso a volumen constante. Se calculan las variaciones de energía interna y de entropía y el cociente es la temperatura del sistema.

b) *Variables V y T . Función termodinámica, F .* — De su definición, $F = U - TS$ resulta la siguiente ecuación diferencial:

$$dF = dU - TdS - SdT = -pdV - SdT \quad [12.13]$$

de donde resulta que para una transformación isoterma (si el único trabajo es pdV):

$$F_1 - F_2 = \nabla F = \int_1^2 pdV$$

de acuerdo con lo que habíamos visto en la sección 12.2. Del mismo modo que un sistema mecánico transforma energía potencial en trabajo, un sistema termodinámico que realiza trabajo a temperatura constante aprovecha cierta cantidad de energía libre. Si además el proceso es isostérico, $dV = 0$, se verifica:

$$\nabla F = 0 \quad ; \quad F = \text{constante}$$

propiedades que se utilizan en el estudio de los procesos químicos que se verifican a volumen y temperatura constante.

De [12.13] resulta también:

$$p = -(\partial F/\partial V)_T \quad ; \quad S = -(\partial F/\partial T)_V \quad [12.14]$$

ecuaciones de mucho interés en mecánica estadística; conocida la función F pueden calcularse p y S en función de T y V .

Teniendo en cuenta la segunda de las [12.14] y recordando que $F = U - TS$, resulta:

$$F = U + T(\partial F/\partial T)_V \quad [12.15]$$

cuya importancia veremos más adelante y que se denomina *primera relación de Thomson*.

c) *Variables p y S . Función termodinámica, H .* — Diferenciando la función $H = U + pV$, que define la entalpía, tenemos:

$$dH = dU + pdV + Vdp = Tds + Vdp \quad [12.16]$$

de donde se deduce:

$$T = (\partial H/\partial S)_p \quad ; \quad V = (\partial H/\partial p)_S \quad [12.17]$$

La primera de estas ecuaciones es básica en los diagramas de Mollier del vapor de agua (sec. 15.4). La segunda es la ecuación de un proceso adiabático que puede determinarse si se conoce la dependencia de H con p . En procesos isobáricos ya sabemos que $dH_p = (TdS)_p = d'Q_p = C_p dT$.

d) *Variables p y T . Función termodinámica, G .* — De su definición, $G = U + pV - TS$, resulta diferenciando:

$$dG = dU + pdV + Vdp - Tds - SdT = Vdp - SdT \quad [12.18]$$

Para el caso de una transformación isoterma:

$$dG = Vdp \quad [12.19]$$

y si al mismo tiempo es isobara:

$$dG = 0 \quad G = \text{constante}$$

condición de gran interés en aquellos procesos como los cambios de estado que se verifican a p y T constantes. *La función de Gibbs del sistema permanece constante durante el cambio de estado.*

De [12.18] resulta además que:

$$V = (\partial G/\partial p)_T \quad ; \quad S = -(\partial G/\partial T)_p \quad [12.20]$$

Comparando estas ecuaciones con las [12.14], que nos dan los valores de p y S en función de F , observamos que F se relaciona con V del mismo modo que G con p . Intercambiando F con G y V con p , las ecuaciones en que actúan F y V se convierten en expresiones análogas que relacionan G y p . Lógicamente, como un incremento de presión, Δp , corresponde a una disminución de volumen, el paso de ΔV a Δp , o viceversa, va acompañado de un cambio de signo. Las segundas derivadas de $G(T, p)$ están relacionadas con el calor específico C_p y con el coeficiente de compresibilidad k .

De la segunda ecuación de las [12.20] resulta también, recordando que $G = H - TS$:

$$G = H + T (\partial G / \partial T)_p \quad [12.21]$$

denominada *segunda relación de Thomson*.

Las definiciones de F y G parecen arbitrarias y, en cierto modo, así es. Existe una «receta» general para engendrar nuevas funciones; es la llamada *transformación de Legendre*. Si el estado de un sistema se describe por una función de dos variables, $\phi(x, y)$, que satisfice la relación:

$$d\phi = a dx + b dy$$

y deseamos obtener una nueva función $\psi(a, y)$, que exprese una relación semejante en función de da y dy , basta definir la función ψ en la forma:

$$\psi = \phi - ax$$

resultando:

$$d\psi = d\phi - a dx - x da = -x da + b dy$$

Así, por ejemplo, si la expresión conocida es $dU = T ds - p dV$ y dF , la función desconocida que debe expresar una relación en la que intervengan dT y dV , basta definir F en la forma $F = U - TS$ para que resulte la expresión:

$$dF = dU - T ds - S dT = -S dT - p dV$$

Las funciones $U(S, V)$, $H(S, p)$, $F(T, V)$ y $G(T, p)$ se llaman también «funciones características» y gozan de la siguiente propiedad: si son conocidas en función de las variables correspondientes, las restantes propiedades termodinámicas del sistema pueden deducirse por simple diferenciación. Por ejemplo, conocido F en función de T y V para un sistema, se pueden calcular las restantes propiedades termodinámicas sin realizar integraciones, pues ello produciría constantes desconocidas.

En la figura 12.3 se han representado las variaciones de las funciones características con cada una de sus respectivas variables independientes.

Si se trata de un sistema formado por un material contráctil, como el acero o el caucho, el primer principio se aplica en la forma $dU = T ds + f dl$ y la ecuación [12.13] se convierte en:

$$dF = -S dT + f dl$$

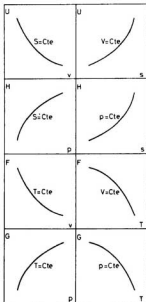


Fig. 12.3. — Variación de las funciones características con sus respectivas variables independientes.

y por tratarse de una diferencial exacta:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_l = -\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T$$

Para el acero, f es prácticamente independiente de la temperatura y, por tanto, $(\partial f/\partial T)_l = 0$; la entropía de un muelle de acero no cambia al alargarlo. Esto significa que el orden cristalino de su estructura no viene afectado por la fuerza deformadora.

En cambio, en materiales como el caucho $(\partial f/\partial T)_l$ es grande y positiva (al calentar hay contracción, y para que l sea constante hay que aumentar f), lo cual significa que $(\partial S/\partial l)_T < 0$; la entropía del caucho disminuye en el alargamiento y crece en la contracción. Desde el punto de vista del orden y el desorden, cuando el caucho se alarga se convierte en una sustancia policristalina más ordenada, lo que equivale a un mejor ordenamiento molecular (se desprende calor). En cambio, cuando el caucho se contrae pierde su estructura policristalina y crece el desorden a expensas de la energía de vibración molecular (se absorbe calor). Este resultado se ajusta a la imagen aceptada de que las moléculas de caucho poseen anillos ramificados que se alargan y orientan en la deformación, disminuyendo, por tanto, su contenido entrópico.

12.5. Ecuaciones de Maxwell.—Las cuatro funciones termodinámicas, U , F , H y G , estudiadas en la sección anterior, son funciones de estado, y sus diferenciales, que expresan la variación experimentada en un proceso infinitesimal reversible entre dos estados de equilibrio, son diferencias exactas del tipo:

$$dZ = A dx + B dy$$

en donde Z , A y B son funciones exclusivas de x e y . La condición de reciprocidad de Cauchy, que cumplen las diferenciales exactas, nos dice que:

$$(\partial A/\partial y)_x = (\partial B/\partial x)_y \quad [12.22]$$

la cual podemos aplicar a cada una de las diferenciales dU , dF , dH y dG , obteniéndose las llamadas *ecuaciones de Maxwell*. (Véase el cuadro de la página siguiente.)

Es importante destacar que las relaciones de Maxwell pueden aplicarse a toda clase de sistemas sin más limitaciones que la constancia de la masa del sistema (*sistemas cerrados*) y que el único trabajo realizado sea el trabajo de expansión $p dV$. No se refieren a un proceso termodinámico, sino simplemente indican relaciones que se cumplen entre las variables correspondientes en un estado de equilibrio de un sistema cerrado.

Obsérvese que la segunda y cuarta ecuación de Maxwell pueden expresarse en función de los coeficientes α y k en la forma:

$$(\partial p/\partial T)_V = (\partial S/\partial V)_T = \beta p = \alpha/k \quad (\partial V/\partial T)_p = -(\partial S/\partial p)_T = \alpha V$$

lo cual es importante, ya que permite expresar la dependencia de la entropía con el volumen y la presión en función de magnitudes más fácilmente medibles como son α y k .

Variables independientes naturales	Diferenciales exactas	Ecuaciones de Maxwell (*)
v, S	$dU = TdS - pdV$	$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$
v, T	$dF = -pdV - SdT$	$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$
p, S	$dH = TdS + Vdp$	$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S$
p, T	$dG = Vdp - SdT$	$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$

(*) Existe una regla mnemotécnica para recordar fácilmente las ecuaciones de Maxwell. Basta escribir las cuatro variables independientes por orden alfabético en la forma de un determinante de segundo orden:

$$\begin{vmatrix} p & S \\ T & V \end{vmatrix}$$

para tener inmediatamente el «esqueleto» de una de las fórmulas de Maxwell:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$$

Si a partir de éste escribimos los «determinantes»:

$$\begin{vmatrix} p & -T \\ S & V \end{vmatrix}, \quad \begin{vmatrix} -V & S \\ T & p \end{vmatrix}, \quad y \quad \begin{vmatrix} V & T \\ S & p \end{vmatrix}$$

con un cambio de signo cada vez que hacemos una permutación en una diagonal se obtienen las restantes fórmulas de Maxwell.

12.6. Diagrama termodinámico de Born.— Los valores de las principales funciones termodinámicas, así como las relaciones de Maxwell, pueden recordarse mediante el siguiente diagrama que se atribuye a Max Born (*). Consiste en un cuadrado con flechas en las diagonales en la forma indicada en la figura 12.4. En las esquinas del cuadrado se colocan las cuatro variables independientes p, S, T, V , por orden alfabético, del mismo modo que indicábamos en el «determinante mnemotécnico» descrito en la sección anterior. De este modo subsisten las reglas allí enunciadas para recordar con toda comodidad las ecuaciones de Maxwell. Pero, además, los lados del cuadrado son denominados con los cuatro potenciales termodinámicos, F, G, H y U , en orden alfabético y rotatorio según las

(*) *J. Chem. Phys.*, 3, 29 (1935).

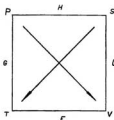


Fig. 12.4. — Cuadrado termodinámico de Born.

agujas del reloj, colocando el potencial de Helmholtz, F , en la parte inferior (*).

De este modo cada uno de los cuatro potenciales termodinámicos, representados por cada uno de los lados, están situados precisamente entre sus dos variables naturales independientes. Para escribir la ecuación diferencial de cada uno de los potenciales en función de las diferenciales de sus variables naturales hay que tener en cuenta que los coeficientes de cada diferencial vienen indicados por los extremos de las diagonales de sus vértices adyacentes. Si el extremo de la flecha apunta hacia ese coeficiente el signo es positivo, mientras que si apunta en dirección contraria el signo es negativo. Cada coeficiente

viene multiplicado por la diferencial de la variable que está en el otro extremo de la diagonal. Así resultan las relaciones:

$$\begin{aligned}
 dU &= TdS - pdV \\
 dF &= -SdT - pdV \\
 dG &= -SdT + Vdp \\
 dH &= TdS + Vdp
 \end{aligned}
 \tag{12.23}$$

12.7. Condiciones de equilibrio termodinámico.—Las funciones termodinámicas son de gran utilidad en el estudio de las condiciones de equilibrio de un sistema que experimenta una transformación. Experimentalmente sabemos que basta modificar las condiciones exteriores de un sistema (presión, volumen o temperatura) para que se inicie o cese una transformación o se invierta su sentido. A continuación veremos cómo el estudio de las funciones termodinámicas permite deducir el sentido de una transformación y las condiciones de equilibrio. Los casos más importantes son:

1.º Sistema aislado térmicamente.—Según el segundo principio de la termodinámica, $TdS > \Delta Q$, donde el signo $>$ se emplea para las transformaciones irreversibles y el $=$ para las reversibles. Por estar aislado $\Delta Q = 0$, y por tanto:

$$\boxed{dS > 0 \quad S_2 > S_1}
 \tag{12.24}$$

es decir, la entropía crece en todo proceso espontáneo de un sistema aislado o permanece constante si la transformación es reversible. Por consiguiente, para que el sistema se encuentre en equilibrio la entropía ha de ser máxima.

(*) Para los alumnos de habla inglesa resulta útil, como regla mnemotécnica, la frase *Good Physicists Have Studied Under Very Fine Teachers*, cuyas ocho iniciales son las letras indicadas en el cuadrado de la figura 12.4. (J. J. GILVARRY, *Am. J. of Physics*, 25, 486, 1957.)

Al mismo resultado se llega considerando que la energía interna y volumen del sistema permanecen constantes, ya que entonces:

$$TdS > dU + pdV$$

en donde p representa la presión exterior del sistema. Por ser U y V constantes, $dS > 0$. Es decir, la entropía de un sistema en equilibrio es máxima a energía y volumen constante.

Si deseamos determinar la composición de equilibrio de una mezcla de sustancias que reaccionan en estas condiciones, basta determinar la en-

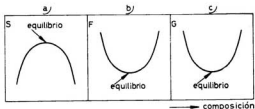


Fig. 12.5.—a) Equilibrio a V y U constantes; b) equilibrio a V y T constantes; c) equilibrio a p y T constantes.

tropía de la mezcla en función de la composición; la composición de equilibrio es aquella a la que corresponde un máximo de entropía (fig. 12.5, a).

2.º Transformaciones a T y V constantes.—De la ecuación $F = U - TS$ resulta:

$$dF = dU - TdS - SdT = \Delta Q - \Delta W - TdS - SdT$$

Teniendo en cuenta que $TdS > \Delta Q$ será:

$$dF < TdS - \Delta W - TdS - SdT$$

o sea:

$$dF < -\Delta W - SdT$$

donde el signo $<$ se refiere al proceso espontáneo (irreversible). Si T y V son constantes y sólo existe trabajo de expansión, $\Delta W = 0$, $dT = 0$ y

$$dF < 0 \quad F_2 < F_1 \quad [12.25]$$

En estas condiciones un proceso espontáneo va acompañado de una disminución de F . El hecho de que F disminuya mientras U permanece constante supone una degradación de la energía del sistema en el sentido que se hace menos utilizable. En un estado de equilibrio termodinámico a T y V constantes la energía libre será mínima. La composición de equilibrio de una mezcla que reacciona isotérmicamente en una vasija a volumen constante es la que corresponde a un valor mínimo de F para aquellos valores

de V y T (fig. 12.5, b). Por analogía con los sistemas mecánicos que se encuentran en equilibrio cuando el potencial es mínimo, la función F se denomina también *potencial termodinámico isostérico*.

3.º Transformaciones a T y p constantes. — De la definición de $G = U + pV - TS$, resulta:

$$dG = \Delta Q - \Delta W + pdV + Vdp - TdS - SdT$$

Si el único trabajo realizado por el sistema es de expansión $\Delta W = pdV$, siendo p la presión externa y teniendo en cuenta que $\Delta Q < TdS$, resulta:

$$dG < -SdT + Vdp$$

y por tanto, en una transformación a T y p constantes:

$$dG < 0 \quad G_2 < G_1 \quad [12.26]$$

en donde el signo $<$ se refiere a los procesos espontáneos. Por consiguiente, en todo proceso a T y p constantes la función de Gibbs disminuye y el equilibrio del sistema se alcanzará cuando pase por un mínimo (fig. 12.5, c).

Por esto se le llama a G *potencial termodinámico isobárico*.

Un ejemplo claro de la tendencia de la función de Gibbs a decrecer lo constituye el paso irreversible de un líquido sobrecalentado o un vapor subenfriado (en estados metastables) a las formas estables correspondientes. En efecto, apliquemos la condición [12.26] a una isoterma de Van der Waals inferior a la temperatura crítica y veamos qué porciones son inestables.

En la figura 12.6, a, se muestra esta isoterma en coordenadas VP . Se eligen estas coordenadas porque a $T = Cte$, $dG = Vdp$ y, por tanto, la variación de G viene dada por el área comprendida bajo la isoterma, entre los puntos extremos. En la figura 12.6, b, se representa la función G obtenida como una función integral de la curva anterior para los mismos valores de la presión. Como V disminuye continuamente de A a H , la pendiente de G disminuye igualmente. Entre los puntos C y E , que representan los límites de la metaestabilidad en un fluido de Van der Waals, a cada valor de la presión corresponden tres valores de G , de los cuales sólo será estable el más bajo; hacia este estado evolucionará el sistema, mientras que el proceso opuesto es imposible; por ello, la variación normal de G con la presión será la dada por las curvas $A'B'$ y $F'H'$. A medida que la temperatura crece la región en que subsisten ambas fases es menor, lo que equivale a que el bucle de la figura 12.6, b, sea cada vez más pequeño, desapareciendo en el punto crítico.

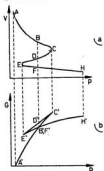


Fig. 12.6.—a) Curva isoterma de Van der Waals en un diagrama VP ; b) Variación de $G = \int Vdp$ en función de p .

lotes de G , de los cuales sólo será estable el más bajo; hacia este estado evolucionará el sistema, mientras que el proceso opuesto es imposible; por ello, la variación normal de G con la presión será la dada por las curvas $A'B'$ y $F'H'$. A medida que la temperatura crece la región en que subsisten ambas fases es menor, lo que equivale a que el bucle de la figura 12.6, b, sea cada vez más pequeño, desapareciendo en el punto crítico.

12.8. **Potencial químico.**—Los resultados obtenidos anteriormente están referidos a sistemas cerrados o de masa constante. Para aquellos sistemas abiertos (evaporación de un líquido, reacción química, etc.) en los cuales puede variar la composición y la masa, es muy útil el concepto de *potencial químico* que vamos a definir del siguiente modo.

La energía de un sistema constituido por un componente no sólo varía cuando le suministramos trabajo o calor, sino también cuando variamos reversiblemente la masa del sistema manteniendo constante la entropía y el volumen; es decir, si n es el número de moles:

$$dU = TdS - pdV + \mu dn \quad [12.27]$$

donde $\mu = (\partial U / \partial n)_{s,v}$ es el llamado *potencial químico* que se define como la energía necesaria para añadir reversible y adiabáticamente y a volumen constante un mol de sustancia al sistema (*).

Expresiones análogas a la [12.27] pueden deducirse para las demás funciones:

$$\begin{aligned} dH &= TdS + Vdp + \mu dn \\ dF &= -SdT - pdV + \mu dn \\ dG &= -SdT + Vdp + \mu dn \end{aligned}$$

Por tanto, el potencial químico μ puede escribirse en cualesquiera de las formas:

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial n} \right)_{s,v} = \left(\frac{\partial H}{\partial n} \right)_{s,p} = \left(\frac{\partial F}{\partial n} \right)_{T,v} = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,p} \quad [12.28]$$

Si denominamos con letras minúsculas los valores específicos molares de las funciones termodinámicas, para un sistema constituido por n moles será:

$$U = nu \quad ; \quad H = nh \quad ; \quad F = nf \quad ; \quad G = ng$$

e igualmente para el volumen y la entropía:

$$V = nv \quad \text{y} \quad S = ns$$

De este modo la función de Gibbs puede escribirse en la forma:

$$G = U + pV - TS = nu + npv - nTs = n(u + pv - Ts) = ng$$

y derivando respecto a n , a T y p constante queda, teniendo en cuenta la última de las [12.28]:

$$\mu = (\partial G / \partial n)_{T,p} = u + pv - Ts = g \quad [12.29]$$

que nos dice que el potencial químico es igual a la función específica molar de Gibbs.

(*) Algunos autores se refieren al término μdn llamándole «trabajo químico» por la forma en que aparece en la ecuación [12.27]. Esto puede dar lugar a interpretaciones erróneas sobre su significado, ya que no hay forma directa mecánica de medir μdn . Por ello es mejor considerar el nuevo término simplemente como una corrección necesaria en el caso de sistemas abiertos.

12.9. Sistemas multicomponentes.—En un sistema de varios componentes existe un potencial químico asociado a cada uno de ellos y las ecuaciones anteriores toman la forma:

$$dU = TdS - pdV + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots$$

cumpliéndose igualmente que $\mu_i = g_i$, siendo g_i la función específica molar parcial de Gibbs. El término *parcial* exige la constancia de T y p , y por ello no puede extenderse el razonamiento a las funciones específicas h , u y f .

Igualmente:
$$dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_i dn_i \quad [12.30]$$

Por otra parte, en el sistema multicomponente puede admitirse que G es una función aditiva:

$$G = \sum n_i g_i = \sum n_i \mu_i$$

$$dG = \sum n_i d\mu_i + \sum \mu_i dn_i$$

Sustituyendo en [12.30]:

$$\sum n_i d\mu_i = -SdT + Vdp$$

ecuación de Gibbs-Duhem de aplicación en los equilibrios líquido-vapor, destilación, etc.

A T y p constantes toma la forma:

$$\sum n_i d\mu_i = 0 \quad [12.31]$$

que es la más utilizada corrientemente. Si se divide por el número total de moles resulta:

$$\sum x_i d\mu_i = 0$$

en donde $x_i = n_i/n$ es la fracción molar del componente i .

12.10. Afinidad química.—Una cuestión de gran importancia en el estudio de las reacciones químicas es la determinación de las posibilidades que tiene un sistema en un estado inicial 1 determinado para pasar a un estado final 2, igualmente determinado. Hemos visto en la sección 12.7 que para que un sistema a v y T constantes se encuentre en equilibrio es preciso que la función de Helmholtz pase por un mínimo, y que si el sistema se encuentra a p y T constantes la condición de equilibrio corresponde a un mínimo de la función de Gibbs.

Por esta razón la *afinidad* (o tendencia a reaccionar) de una reacción química se define como la variación que experimenta en dicha reacción la magnitud que rige el equilibrio. Es decir, si se trata de una reacción isotérmica e isostérica, la *afinidad* a , es igual a la *disminución del potencial de Helmholtz*:

$$a = F_1 - F_2 \quad [12.32]$$

y en el caso de una reacción isotérmica e isobara la *afinidad* a , es igual a la *disminución del potencial de Gibbs*:

$$a_p = G_1 - G_2 \quad [12.33]$$

Recordando las relaciones de Thomson:

$$F = U + T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_v ; \quad G = H + T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p$$

y que $U_1 - U_2$ nos mide el calor de reacción a volumen constante, Q'_v , y $H_1 - H_2$ el calor de reacción a presión constante, Q'_p , (véase sec. 5.5), resulta:

$$\alpha_v = F_1 - F_2 = Q'_v + T \frac{\partial \alpha_v}{\partial T} \quad [12.34]$$

$$\alpha_p = G_1 - G_2 = Q'_p + T \frac{\partial \alpha_p}{\partial T} \quad [12.35]$$

ecuaciones de Gibbs-Helmholtz que pueden resumirse en una sola:

$$\boxed{\alpha = Q' + T \frac{\partial \alpha}{\partial T}} \quad [12.36]$$

en donde Q' representa el calor de reacción a la temperatura T y α la afinidad a la misma temperatura a presión o volumen constante.

Dividiendo ambos miembros de [12.36] por T^2 y ordenando, resulta:

$$\frac{Q'}{T^2} = \frac{1}{T^2} \left(\alpha - T \frac{\partial \alpha}{\partial T} \right) = - \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\alpha}{T} \right)$$

ecuación diferencial que integrada ($1/T^2$ es un factor integrante) da:

$$-\alpha = -T \int_0^T Q' T^{-2} dT + KT \quad [12.37]$$

en donde K representa el valor $(\alpha/T)_{T=0}$, independiente de T , pero dependiente de p o v , es decir, una constante de indeterminación que impide el cálculo de afinidades por este procedimiento. En el capítulo 20 veremos cómo la hipótesis de Nernst salva esta dificultad, permitiendo el cálculo de afinidades mediante datos térmicos susceptibles de medida experimental.

12.11. Medida de la afinidad en las pilas eléctricas.—En general, los razonamientos termodinámicos pueden aplicarse a cualquier proceso reversible. Como aplicación a un problema concreto consideremos la pila eléctrica de Daniell (fig. 12.7). Esta pila:

Cobre/disolución Cu SO_4 //disolución Zn SO_4 /Zinc

cumple la condición de reversibilidad. En efecto, si la pila funciona como generador, el electrodo de Zn se disuelve en la disolución de ZnSO_4 y el ion Cu^{++} se deposita sobre el electrodo de cobre. La reacción química que tiene lugar es:



En cambio, si se hace pasar una corriente exterior en dirección opuesta el cobre depositado se disuelve y el Zn se deposita, es decir, la ecuación [12.38] se invierte.

Utilizando un montaje potenciométrico en los bornes de la pila puede conseguirse que la tensión en los extremos del potenciómetro sea igual a la f. e. m. de la pila, y modificando ligeramente más o menos esta tensión la reacción [12.38] se producirá en uno u otro sentido con caracteres de reversibilidad termodinámica.

Si la f. e. m. de la pila en estas condiciones es de E volts y el proceso químico que tiene lugar en su interior a T y p constantes va acompañado por el paso de q coulombs, el trabajo eléctrico será Eq . Por otra parte, en la sección 12.3 decíamos que el trabajo neto de un siste-

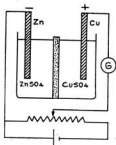


Fig. 12.7.—Pila de Daniell

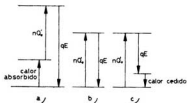


Fig. 12.8.—Balances energéticos de una pila reversible.

ma (distinto al de expansión $p dV$) en un proceso a p y T constantes venía medido por la disminución de su entalpía libre, $G_1 - G_2$. Por tanto:

$$a_p = G_1 - G_2 = Eq \quad [12.39]$$

Si durante el paso de los q coulombs han reaccionado n moles y llamamos Q'_p al calor de reacción molar, será:

$$Q'_p = nQ'_e \quad [12.40]$$

Además, teniendo en cuenta que cada mol de iones monovalentes transporta $F = 96500$ coulombs, si llamamos v a la valencia de los iones transportados, será:

$$q = nFv \quad [12.41]$$

valores que sustituidos en la ecuación de Gibbs-Helmholtz [12.36] nos dan, después de simplificar:

$$E = \frac{Q'_e}{vF} + T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \quad [12.42]$$

ecuación que se utiliza en los procesos físico-químicos para medir calores de reacción por medio de medidas eléctricas que son en todo momento mucho más exactas que las medidas caloríficas.

La ecuación [12.42] puede también escribirse en la forma:

$$qE = q \frac{Q'_e}{vF} + Tq \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = nQ'_e + Tq \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \quad [12.43]$$

La figura 12.8 ilustra las situaciones posibles:

- 1) Si $(\partial E/\partial T)_p > 0$ (fig. 12.8, a) la energía eléctrica qE suministrada por la pila al descargarse exige absorber del medio ambiente la energía $Tq (\partial E/\partial T)_p$ para mantener su temperatura constante.
- 2) Si $(\partial E/\partial T)_p = 0$ (fig. 12.8, b), $qE = nQ'_e$, es decir, la energía eléctrica coincide exactamente con la térmica de la reacción.
- 3) Si $(\partial E/\partial T)_p < 0$ (fig. 12.8, c) parte del calor de la reacción es cedido al ambiente y el resto convertible en energía eléctrica utilizable.

12.12. Pila de combustible.—Actualmente se ha desarrollado un gran interés por la llamada *pila de combustible*, capaz de convertir energía química en eléctrica a partir de elementos combustibles económicos. Los productos químicos iniciales se suministran a la pila, donde reaccionan, y los productos residuales se descargan de un modo continuo. Lo mismo que en la pila de Daniell, para su funcionamiento es necesario un gradiente de concentración iónica entre los electrodos. Esto se realiza por medio de electrodos porosos y suministrando los combustibles a su través, interviniendo como electrolito una sal fundida. Las reacciones químicas son más potentes que en las pilas ordinarias y en principio convierten toda la energía libre de la reacción química en energía eléctrica, sin las restricciones que impone el ciclo de Carnot.

En la figura 12.9 se representa esquemáticamente una pila de combustible. En principio recuerda un acumulador con los electrodos positivo y negativo sumergidos en un electrolito. El combustible es hidrógeno (o un hidrocarburo) y el oxidante es oxígeno (o aire). En la interfase ánodo-electrolito las moléculas H_2 se disocian formando iones H^+ y dos electrones libres por molécula.



Estos electrones fluyen a través del circuito externo, en donde pueden producir un trabajo útil, y llegan al cátodo, mientras los iones H^+ se difunden a través del electrolito y se combinan con los electrones y las moléculas de oxígeno para formar agua. La reacción catódica es:



La reacción global es:

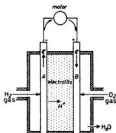


Fig. 12.9.—Esquema de una pila de combustible. El oxígeno se combina con el hidrógeno y produce agua y corriente continua (proceso inverso a la electrolysis).

La energía eléctrica suministrada por mol de oxígeno (o por 2 moles de H_2) es νFE , equivalente en un proceso reversible a la variación de entalpía libre de Gibbs, $G_1 - G_2$. Por tanto, el voltaje máximo que puede desarrollarse es:

$$E = \frac{G_1 - G_2}{\nu F}$$

y el rendimiento:

$$\eta = \frac{W_e}{\Delta H} = \frac{\nu FE}{\Delta H}$$

en donde ΔH es la entalpía de combustión del combustible liberado en la reacción química. En el ejemplo citado $G_1 - G_2 = 56'7$ Kcal/mol, $\Delta H = 68'32$ Kcal/mol y $\nu = 4$, resultando $E = 1'23$ V y $\eta = 83\%$ (*).

12.13. Ecuaciones energéticas de la termodinámica.—De la ecuación fundamental de la termodinámica $du = Tds - pdv$ resulta, manteniendo T constante:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = T \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T - p \quad \left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_T = T \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T - p \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T$$

Teniendo en cuenta la segunda y cuarta de las ecuaciones de Maxwell resulta, respectivamente:

$$\boxed{\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p} \quad \boxed{\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_T = -T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - p \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T} \quad [12.44]$$

ecuaciones energéticas de la termodinámica. La solución de cualquiera de estas dos ecuaciones, conocido $(\partial u/\partial v)_T$ o $(\partial u/\partial p)_T$, constituye la ecuación de estado del sistema en consideración. Al revés, conocida la ecuación de estado, las ecuaciones [12.44] permiten medir la variación de energía interna con el volumen y la presión en un proceso isoterma. Veamos a continuación algunas aplicaciones interesantes.

12.14. Energía interna de un gas.—Para un gas ideal de ecuación $pv = RT$ resulta $(\partial p/\partial T)_v = R/v$, $(\partial v/\partial T)_p = R/p$, $(\partial v/\partial p)_T = -RT/p^2$, y por tanto, sustituyendo en [12.44]:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = 0 \quad ; \quad \left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_T = 0$$

de acuerdo con la ley de Joule que vimos en el capítulo 6.

(*) Se han utilizado estas pilas para suministrar electricidad a los vehículos espaciales Gemini y Apolo, ya que constituyen la forma más ligera de fuentes de energía hoy conocidas. Su objetivo final es el vehículo terrestre eléctrico, del que ya se han verificado algunos ensayos. (*Science*, enero 1969.)

Para un gas real que cumpla la ecuación de Van der Waals [7.14] resulta:

$$(\partial p / \partial T)_v = R / (v - b)$$

o sea, según [12.44]:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = \frac{RT}{v - b} - p = \frac{a}{v^2} \quad [12.45]$$

El cociente a/v^2 , que es nulo para los gases ideales, tiene valores apreciables en los gases comprimidos y especialmente en los líquidos.

Por otra parte, la energía interna puede expresarse en función de T y v en la forma:

$$du = (\partial u / \partial T)_v dT + (\partial u / \partial v)_T dv \quad [12.46]$$

y recordando que $C_v = (\partial u / \partial T)_v$, y que $(\partial u / \partial v)_T = du/dv = a/v^2$ resulta:

$$du = C_v dT + (a/v^2) dv \quad [12.47]$$

expresión que integrada nos da (admitiendo que $C_v =$ constante):

$$u = C_v T - (a/v) + d \quad [12.48]$$

siendo d una constante de valor $d = u_0 - C_v T_0 + a/v_0$ y u_0 y v_0 la energía interna y el volumen específico a la temperatura T_0 . Como puede verse, esta expresión difiere de la determinada en la sección 6.4 para los gases ideales en el término que es función de los volúmenes. No depende para nada de b , ya que, como vimos, esta constante es proporcional al tamaño de la molécula y no afecta la energía. Vemos, pues, que la energía interna de un gas real crece ligeramente con el volumen, lo cual es lógico, ya que si existen fuerzas atractivas entre las moléculas la energía potencial crece cuando la distancia media entre las moléculas aumenta.

12.15. Transformaciones adiabáticas en un gas real. — Aplicando la condición de adiabatismo:

$$\Delta Q = du + p dv = 0$$

a un mol de un gas real, y teniendo en cuenta el valor de du [12.47] resulta:

$$C_v dT + \left(p + \frac{a}{v^2} \right) dv = 0$$

es decir:

$$\frac{C_v dT}{T} + \frac{R}{v - b} dv = 0.$$

ecuación diferencial que integrada se convierte en:

$$C_v \ln T + R \ln (v - b) = \ln cte.$$

o sea:

$$T (v - b)^{R/C_v} = cte.$$

ecuación semejante a la $Tv^{\gamma-1} = cte.$ de las transformaciones adiabáticas en gases ideales.

Del mismo modo, entre las variables pV y pT existen las relaciones:

$$(p + \alpha v^{-2})(v - b)^{(R + C_v)/C_v} = \text{cte.}$$

$$T(p + \alpha v^{-2})^{-R/(R + C_v)} = \text{cte.}$$

cuya analogía con las correspondientes a los gases ideales puede comprobarse fácilmente.

EJERCICIOS

1. Calcúlese la variación de todas las funciones termodinámicas, ΔQ , ΔW , ΔU , ΔS , ΔF , ΔH y ΔG , que tiene lugar en la ebullición de un litro de agua a la presión normal. Calor de vaporización del agua: 536 cal/g.

2. Calcúlese la variación de todas las funciones termodinámicas que tienen lugar en la disolución de 15 g. de alcohol de densidad 0'90 hasta completar 100 c.c. de disolución a 4° C y densidad 0'998. El calor de disolución es de 0'1 cal/g. de soluto.

3. Exprésese la energía interna U en función del grupo de variables G , T y p .

4. Calcúlese el valor de la constante a de la ecuación de Van der Waals para el mercurio en julios \cdot m³ sabiendo que en condiciones normales $a = 1'82 \cdot 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ y $k = 3'9 \cdot 10^{-10}$ barías $^{-1}$. Peso molecular = 200. (R. $a = 2733 \text{ j} \cdot \text{m}^3$.)

5. Representése una isoterma de Van der Waals en un diagrama V - p e indíquese qué representa el área comprendida entre dos puntos de la isoterma, las ordenadas extremas y el eje de abscisas.

6. Determinése los componentes de una matriz cuadrada que cumpla la condición de que multiplicada por el vector columna de componentes p , T , V , S , resuma matricialmente las ecuaciones [12.23].

7. Dedúzcase la ecuación de Clapeyron a partir de una de las ecuaciones de Maxwell aplicada a un cambio de estado reversible.

8. Compruébese que la ecuación [12.42] puede escribirse también en la forma $Q'_v = -\sqrt{RT} \partial/ \partial T (R/T)$.

9. Calcúlese la variación de energía libre que tiene lugar en la experiencia de Joule para un mol de un gas perfecto. [R. $RT \ln(v_2/v_1)$.]

10. La f. e. m. de una pila cuyos polos son de un metal divalente es 0'52 V a 27° C y su coeficiente de temperatura es de $-30 \cdot 10^{-3}$ volt/grado. Calcular el calor de reacción de la pila en calorías. (R. $Q = 28255 \text{ cal.}$)

11. Calcular la variación de las funciones F y G que tiene lugar en la compresión isoterma de un mol de gas ideal a 27° C, en la cual su presión se duplica. (R. $\Delta F = \Delta G = -414 \text{ cal.}$)

12. Calcular la f. e. m. de la pila $\text{Pb/PbCl}_2 // \text{KCl} // \text{HgCl/Hg}$ sabiendo que el paso de 2 faradays a 25° C produce una variación de entalpía de $-2'273 \text{ Kcal}$. Un incremento de 1° C produce en la pila una variación de f. e. m. de $+0'145 \text{ mV}$. (R. 0'533 V.)

13. Una sustancia cumple la ecuación de estado $v = (RT/p) - (K/T^2)$, en donde K es una constante. Determinar la variación de entalpía experimentada por la sustancia a 0° C cuando su presión pasa de p_1 a p_2 . [R. $\Delta H = -4K(p_2 - p_1)/273^\circ$.]

14. Determinar la variación de C_p con la presión a temperatura constante de una sustancia que cumple la misma ecuación de estado indicada en el ejercicio anterior y aplíquese a la temperatura de 0° C. [R. $(\partial C_p / \partial p)_T = 12 K / 273^\circ$.]

13.1. Concepto de fase.— Recibe el nombre de *fase* cualquier porción homogénea de un cuerpo que se distingue de sus alrededores por cambios bruscos de sus propiedades en los límites. Un cuerpo puro en un estado de agregación determinado (sólido, líquido o gas) constituye una fase. Una mezcla de agua líquida y hielo a 0°C consta de dos fases en equilibrio. Una fase puede contener varios componentes; por ejemplo, una mezcla de gases constituye una sola fase.

Cuando un sistema puede presentarse en dos fases distintas para diversos valores de la presión y de la temperatura, es posible observar el paso de una fase a la otra modificando continuamente el valor de dichos parámetros. Entonces se dice que hay un *cambio de fase o de estado*. A continuación estudiaremos las condiciones de equilibrio de dos fases de un cuerpo puro (*).

13.2. Condiciones de equilibrio para los cambios de fase de primero y segundo orden.— Sabemos por experiencia que cuando dos fases de un cuerpo puro están en contacto las temperaturas T_1 y T_2 de las dos fases deben ser iguales en el equilibrio. También las dos presiones p_1 y p_2 de ambas fases deben ser iguales, pues para que subsista el equilibrio las fuerzas ejercidas entre sí en las superficies de contacto han de ser iguales y opuestas.

Además de estas dos condiciones existe una tercera que razonamos a continuación. Consideremos, por ejemplo, una mezcla líquido-gas de una sustancia pura a la temperatura T y presión de vapor p . Llamemos m_1 a la masa del líquido y m_2 a la masa del gas. Si el sistema está en equilibrio para valores determinados de T y p , el potencial de Gibbs (véase sec. 12.7) debe pasar por un mínimo. Si cualquier parámetro, excepto T y p , varía ligeramente, $dG = 0$. Variemos la composición de la mezcla convirtiendo una cantidad δm_1 de líquido a gas (δm_2) de modo que:

$$\delta m_1 + \delta m_2 = 0$$

ya que $m_1 + m_2 = m = \text{constante}$.

(*) La inestabilidad que aparece en todo cambio de fase afecta a todas las moléculas de la sustancia y por ello se dice que es un fenómeno cooperativo.

El potencial total de Gibbs de la mezcla será:

$$G = m_1 g_1 + m_2 g_2$$

siendo g_1 el potencial específico de Gibbs de la fase líquida y g_2 el de la fase gaseosa (o los potenciales químicos según vimos en la sec. 12.8). Por tanto:

$$\delta G = g_1 \delta m_1 + g_2 \delta m_2 = 0 \quad ; \quad (g_1 - g_2) \cdot \delta m_1 = 0$$

$$\boxed{g_1 = g_2} \quad [13.1]$$

es decir, los potenciales específicos de Gibbs de las dos fases deben ser iguales (isopotenciales).

En cambio, existen otras magnitudes que en las transiciones de fases ordinarias —fusión, vaporización, sublimación, etc.—, así como en algunas transiciones menos familiares, tales como las de una modificación cristalina en otra (puntos de transformación), no permanecen constantes, sino que experimentan un cambio discontinuo. Tales son la entropía y el volumen específico, como lo demuestra la presencia de manifestaciones energéticas y cambios importantes de densidad.

Recordando que:

$$s = -(\partial g / \partial T)_p \quad ; \quad v = (\partial g / \partial p)_T \quad [13.2]$$

podemos caracterizar las transiciones de fase ordinarias por cualesquiera de las siguientes afirmaciones, que son equivalentes:

1.º Hay cambio discontinuo de entropía y volumen.

2.º Las derivadas de primer orden de las funciones específicas de Gibbs respecto a la temperatura y respecto a la presión cambian discontinuamente en el punto de transición.

Precisamente por esta razón cualquier cambio de fase que satisface estos requisitos es conocido como *cambio de fase de primer orden*.

Existen otras transiciones en las que el volumen y la entropía permanecen constantes y el paso de una fase a la otra se realiza sin discontinuidad. No hay variaciones de las magnitudes fundamentales p , V , T , S , y por tanto, no se presentan manifestaciones energéticas (*). Sin embargo, otras magnitudes —como el coeficiente de dilatación, α ; el coeficiente de compresibilidad, k , y el calor específico a presión constante, C_p — experimentan un cambio discontinuo. Y con ellas la viscosidad, la conductividad térmica, las propiedades magnéticas, conductoras, etc. Las más importantes de estas transiciones son las siguientes:

Transiciones orden-desorden de algunas aleaciones, como, por ejemplo, el latón β .

Transformación del helio-I líquido en helio-II líquido en el punto λ .

Cambio de una sustancia ferromagnética en paramagnética en el punto de Curie.

Transición del estado superconductor al estado conductor en ausencia de un campo magnético.

Estas transiciones se denominan de *segundo orden* porque en ellas las

(*) Las funciones U , H y F permanecen también constantes.

derivadas de segundo orden de la función de Gibbs presentan una discontinuidad a la temperatura de transición. En efecto, teniendo en cuenta [13.2] tenemos para los valores de α , k y C_p :

$$\alpha = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial^2 g}{\partial T \partial p} \right)_{p, T}$$

$$k = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial^2 g}{\partial p^2} \right)_T$$

$$C_p = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p = -T \left(\frac{\partial^2 g}{\partial T^2} \right)_p$$

En general, una transición de fase será de orden n cuando $g_1 = g_2$ y todas las derivadas parciales de g de orden inferior a n son iguales entre sí, mientras que la derivada de orden n no lo es.

En la figura 13.1 puede verse la variación que experimenta la función de Gibbs y sus dos derivadas, el volumen y la entropía, con la temperatura en estas transiciones. En las de primer orden para la temperatura

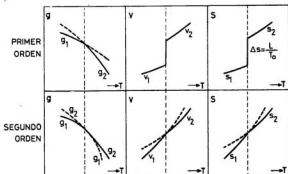


Fig. 13.1.—Variación de g , v y s con la temperatura para los cambios de fase de primero y segundo orden.

de transición hay un cambio de pendiente en la función de Gibbs y, por tanto, discontinuidades en el volumen y la entropía. La fase 1 es estable a temperaturas inferiores, y la 2, a temperaturas superiores a la de transición. En las de segundo orden no cambia la pendiente de la función g a la temperatura de transición (las dos curvas oscilarían en el punto de transición), pero se presentan puntos singulares en sus derivadas pri-

CAMBIOS DE FASE

meras, el volumen y la entropía. Por tanto, las derivadas segundas y las magnitudes relacionadas con ellas, α , k y C_p , presentan un cambio discontinuo.

La clasificación anterior de los cambios de fase se debe a Ehrenfest, quien suponía en la transición saltos discontinuos, pero finitos, de forma análoga a los saltos finitos del volumen específico en un cambio de estado de agregación. Sin embargo, en la naturaleza este tipo de cambios de se-

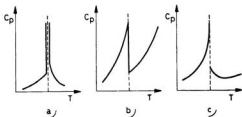


Fig. 13.2.—Variación del calor específico en las proximidades del punto de transición. a) de primer orden; b) de segundo orden; c) transición λ .

gundo orden no es tan simple. Las discontinuidades suelen ser infinitas y el calor específico, por ejemplo, diverge logarítmicamente (fig. 13.2, c). Actualmente se admite que el paso de conductor a superconductor en un campo magnético nulo es el único cambio de fase que muestra un salto simple (finito) en las derivadas de g (fig. 13.2, b).

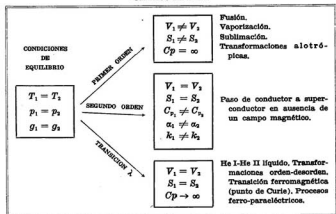
La transición en el punto de Curie de las sustancias ferromagnéticas, la transición orden-desorden de las aleaciones binarias y la transición λ del helio líquido, según Tisza, corresponden a un nuevo tipo de transiciones, llamadas *transiciones λ* , en las cuales las discontinuidades presentan saltos infinitos en las derivadas de g . El calor específico diverge logarítmicamente en el punto de transición, presentando un aspecto que recuerda al de la letra λ «vista en un espejo» (fig. 13.2, c).

En el cuadro esquemático de la página siguiente vienen resumidas las diferencias fundamentales que existen entre estas transiciones de acuerdo con la clasificación de Tisza. El coeficiente 1 representa la fase inicial, y el 2, la final.

13.3. Fórmula de Clausius-Clapeyron.—Consideremos dos fases, 1 y 2, de un mismo cuerpo en equilibrio a igual temperatura y presión. Según hemos visto en la sección 13.2, si g_1 y g_2 son las funciones específicas de Gibbs, de cada fase se verifica que $g_1 = g_2$. Si se modifica ligeramente la temperatura, para que exista equilibrio es preciso modificar al mismo tiempo la presión. Para la fase 1 se cumplirá:

$$dg_1 = -s_1 dT + v_1 dp$$

CAMBIOS DE FASE



Para la fase 2:

$$dg_2 = -s_2 dT + v_2 dp$$

Los respectivos potenciales de Gibbs serán ahora $g_1 + dg_1$ y $g_2 + dg_2$. Como el equilibrio persiste será:

$$g_1 + dg_1 = g_2 + dg_2$$

o sea:

$$-s_1 dT + v_1 dp = -s_2 dT + v_2 dp$$

de donde resulta:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1}$$

y si la transformación es reversible, en virtud del segundo principio de la termodinámica, llamando L al calor del cambio de fase y T a la temperatura absoluta de la transición:

$$\boxed{\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T(v_2 - v_1)}} \quad [13.3]$$

ecuación de Clausius-Clapeyron que determina el cambio de presión con la temperatura a lo largo de la curva de equilibrio de las dos fases cuando se conocen las variaciones de entropía y de volumen para cada temperatura de transición. Esta ecuación fue deducida en la sección 11.9, con un argumento distinto.

CAMBIOS DE FASE

Esta fórmula proporciona indicaciones cualitativas interesantes. En los procesos de vaporización o sublimación siempre es v_2 (volumen específico de la fase 2) mayor que v_1 (volumen específico de la fase 1), y como L es siempre positivo (hay absorción de calor), la pendiente de la curva $p = f(T)$ será siempre positiva (curva creciente). En cambio, en el fenómeno de la fusión $v_2 \simeq v_1$, y por tanto $dp/dT \simeq \infty$, es decir, la curva $p = f(T)$ será prácticamente vertical y con una pendiente ligeramente positiva si $v_2 > v_1$ (caso ordinario) o negativa si $v_2 < v_1$ (caso del agua y del bismuto).

La misma fórmula puede escribirse en la forma:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T(v_2 - v_1)}{L}$$

que determina la variación de la temperatura con la presión para la transición de una a otra fase. Por las mismas razones expuestas en el párrafo anterior obsérvese cómo el punto de ebullición y el de sublimación se incrementan siempre con la presión, $dT/dp > 0$. En cambio, el punto de fusión se eleva o disminuye con la presión según que el volumen aumente o disminuya durante el cambio de estado sólido-líquido. En este proceso $v_2 - v_1$ es una cantidad muy pequeña, y por tanto $dT/dp \simeq 0$ [la curva $T = f(p)$ será prácticamente horizontal], es decir, para variar el punto de fusión en un solo grado se requieren generalmente presiones superiores al centenar de atmósferas.

Si la temperatura es considerablemente inferior a la crítica, el volumen específico del líquido es despreciable frente al del gas y el vapor es asimilable aproximadamente a un gas perfecto, $v_2 = RT/Mp$.

La ecuación de Clausius-Clapeyron se convierte en:

$$L \simeq \frac{RT^2}{Mp} \left(\frac{dp}{dT} \right) = \frac{RT^2}{M} \left(\frac{d \ln p}{dT} \right)$$

y por tanto, admitiendo que L es constante, resulta al integrar:

$$\ln \frac{p}{p_0} \simeq \frac{LM}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)$$

o también:

$$\ln p \simeq - \frac{LM}{RT} + \text{Cte}$$

[13.4]

es decir, la pendiente de un gráfico de $\ln p$ en función de $1/T$ es justamente $-LM/R$. Esto permite el cálculo de calores de vaporización en función de datos de presión de vapor.

El producto LM es aproximadamente la energía requerida para disociar un mol del líquido (o sólido) en moléculas individuales ampliamente separadas. Debe ser mucho mayor que la energía térmica RT por mol, $LM \gg RT$. Por tanto, la presión del vapor dada por [13.4] será una función rápidamente creciente con T .

13.4. Superficies pVT .—La ecuación de estado de un fluido cualquiera determina una superficie llamada superficie característica o *superficie pVT* del fluido. Cada estado de equilibrio del fluido corresponde a un punto de la superficie de abscisa $x = V$, ordenada $y = T$ y cota vertical $z = p$, por

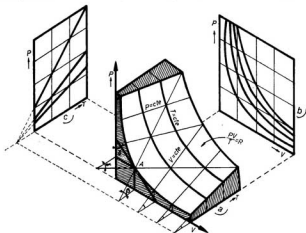


Fig. 13.3.—a) Superficie característica de un gas perfecto; b) diagrama pV ; c) diagrama pT .

ejemplo. Si las propiedades de la sustancia no dictan un punto sobre la superficie, la sustancia se encontrará en un estado *metastable*. Una transformación termodinámica reversible o sucesión de estados de equilibrio vendrá dada por una línea trazada sobre esta superficie.

Para un gas ideal la superficie característica es la de un paraboloides hiperbólico rectangular, asíntotico a los planos pT y VT , y viene representado en la figura 13.3, a). Las líneas dibujadas son las intersecciones con la superficie de planos perpendiculares a los ejes, T , p y V , representando, por tanto, respectivamente las transformaciones isotermas, isobaras e isosteras. Obsérvese que las tangentes de los ángulos α , β y γ dibujados en la figura 13.3, a) corresponden respectivamente a las derivadas parciales $(\partial V/\partial T)_p$, $(\partial p/\partial T)_V$ y $(\partial V/\partial p)_T$, íntimamente ligadas con los coeficientes de dilatación y compresibilidad. Las figuras 13.3, b) y c) representan las proyecciones de estas líneas sobre planos pV y pT .

La figura 13.4 representa en perspectiva espacial la superficie característica de una sustancia real con sus tres estados, sólido, líquido y ga-

seoso, habiéndose indicado con claridad las regiones de existencia de las distintas fases o de coexistencia de dos fases. En las zonas en que coexisten

dos fases, los puntos de una misma isoterma son también puntos isobaros, es decir, se trata de superficies cilíndricas con generatrices paralelas al eje de volúmenes (superficies regladas) que, por tanto, cuando se proyectan en el plano pT (a la izquierda) lo hacen según una misma curva. Así se engendran las llamadas curvas de fusión, vaporización y sublimación que se cortan en el punto triple, el cual, a su vez, es la proyección de la llamada línea triple o línea común a las superficies regladas y, por ello, de coexistencia de los tres estados. La isoterma

que tiene un punto de inflexión justamente sobre la curva de saturación o de coexistencia líquido-vapor es la denominada *isoterma crítica*, que ya estudiamos para los gases reales en el capítulo 7.

La curva de presiones de vapor que separa las regiones líquido, L , y vapor, V , presenta la notable circunstancia de quedar interrumpida en el punto crítico, cuyas coordenadas son la presión y el volumen crítico. El que más allá del punto crítico no haya curva de equilibrio revela que en esas condiciones la coexistencia de ambas fases es imposible.

La figura 13.4 corresponde a una sustancia cuyo volumen específico aumenta en la fusión, como es el caso ordinario, y por ello, de acuerdo con la ecuación de Clapeyron, la curva de fusión es de pendiente positiva. Obsérvese también cómo

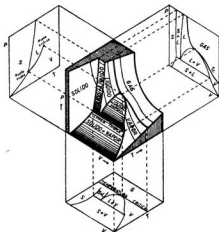


Fig. 13.4. — Superficie característica de un cuerpo puro ($v_2 > v_1$) y su proyección sobre los planos pT , pV y VT .

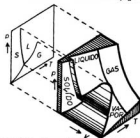


Fig. 13.5.—Superficie característica de un cuerpo puro ($v_2 > v_1$) y su proyección sobre el plano pT .

la fase líquida se extiende desde el punto triple al punto crítico y, por consiguiente, una sustancia como el CO_2 , cuyo punto triple es de 5'1 atmósferas, no puede existir líquido a la presión atmosférica, o sea en vasija abierta. Sólo se encuentra en estado sólido o gaseoso (nieve carbónica).

La figura 13.5 representa la superficie característica para un cuerpo cuyo volumen específico disminuye en la fusión, como es el caso del agua. La pendiente de la curva de fusión es ahora negativa, como se ve en la proyección en el plano pT .

13.5. Cambios de estado.—En el capítulo 7 (sección 7.3) estudiamos el comportamiento de un gas real, como el CO_2 , que era comprimido isotérmicamente dentro de un émbolo, y representábamos en un diagrama pV los resultados obtenidos, limitándonos a estudiar los fenómenos correspondientes al estado gaseoso y líquido, así como su coexistencia. Los dia-

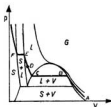


Fig. 13.6.—Proyección de la superficie característica de una sustancia real ($v_2 > v_1$) sobre el plano pV .

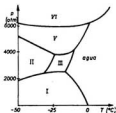


Fig. 13.7.—Diagrama pT para el hielo. En esta escala la curva líquido-vapor se confunde con el eje de abscisas.

gramas pVT permiten ampliar este estudio a la región del estado sólido. La figura 13.6 es la proyección de la superficie característica de una sustancia real ($v_2 > v_1$) sobre el plano pV . La línea isoterma $ABCD$ corresponde al proceso de licuación por compresión que estudiamos en la sección 7.3. Si la presión sigue aumentando, al llegar a E hay una nueva separación de fases, apareciendo cristales de la fase sólida, y mientras dura el proceso de solidificación la temperatura y la presión permanecen constantes. En F la sustancia es totalmente sólida y el volumen disminuye muy poco con la presión, a no ser que existan otras formas de sólido. En cada cambio de estado el calor específico a presión constante se hace infinito, ya que la transición tiene lugar a T y p constantes. Cuando $p = \text{Cte}$, $dT = 0$, y cuando $T = \text{Cte}$, $dp = 0$. Por tanto:

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \infty ; \quad \alpha = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = \infty ; \quad k = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T = \infty$$

En el hielo se han observado ocho formas diferentes de estado sólido a muy altas presiones, como indica la figura 13.7, que es la proyección en el plano pT de la superficie característica. Falta indicar el hielo IV porque es inestable y el VII y el VIII porque tienen lugar a muy altas presiones.

Obsérvese que sólo el hielo I, es decir, el hielo ordinario, tiene un volumen específico mayor que el de la fase líquida, y por tanto, sólo la línea de equilibrio entre el hielo I y el agua líquida posee pendiente negativa, mientras que las restantes tienen pendiente positiva. Excepto el hielo I, las restantes variedades son más densas que el agua, es decir, se hunden en ella, fenómeno nada fácil de experimentar, pues estas variedades del hielo exigen para su formación presiones del orden de varios millares de atmósferas.

Las coordenadas del punto triple del agua son: presión, 4'59 mm. Hg; temperatura, 0'010° C. Como este punto puede determinarse y reproducirse con mayor precisión que el punto de fusión se toma, por convenio internacional, como base de temperaturas. Con relación al punto triple del agua, el cero de la escala termodinámica se ha fijado en $-273'16^{\circ}$ C (véase sección 2.5).

Cabe preguntarse si los bordes de la superficie sólido-líquido se aproximan entre sí como los de la superficie líquido-vapor, es decir, si hay otro punto crítico para la transición sólido-líquido. Tal punto no se ha observado nunca, es decir, siempre hay una diferencia finita entre los volúmenes específicos o densidades de las fases líquida y sólida de una sustancia a la misma presión y temperatura. Según Landau (*), el punto crítico sólo puede existir para fases cuya diferencia sea puramente cuantitativa, como es el caso del líquido y el gas, que se distinguen uno del otro simplemente por una mayor o menor interacción entre sus moléculas. En cambio, las fases líquida y sólida (cristalina) o las diferentes modificaciones cristalinas de una sustancia son cualitativamente diferentes unas de otras, pues difieren en su *simetría interna*. Es claro que respecto a una propiedad simétrica sólo podemos decir si existe o si no existe; sólo puede aparecer o desaparecer súbitamente con un salto y no gradualmente. En cada estado el cuerpo tendrá una simetría u otra y, por consiguiente, siempre puede indicarse a cuál de las dos fases pertenece. Por tanto, un punto crítico no puede existir para tales fases y la curva de equilibrio debe continuar hasta el infinito o terminar cortando las curvas de equilibrio de las otras fases.

13.6. Cambios de fase de segundo orden: ecuaciones de Ehrenfest.—La ecuación de Clapeyron [13.3] no es aplicable a los cambios de fase de segundo orden, porque si bien la hemos deducido a partir de la condición $g_1 = g_2$, que es cierta para ambos tipos de transición, degenera en este caso a una expresión indeterminada, $dp/dT = 0/0$, ya que $s_1 = s_2$ y $v_1 = v_2$.

En su lugar se utilizan las ecuaciones de Ehrenfest, cuya deducción es bien simple. En efecto, de acuerdo con las condiciones expuestas:

$$ds_1 = ds_2$$

(*) LANDAU, L. D., y LIFSHITZ, E. M., *Física Estadística*, Ed. Reverté, Barcelona, pág. 321.

y, por tanto, si T es la temperatura de transición:

$$T ds_1 = T ds_2$$

Recordando la ecuación calorimétrica:

$$\Delta Q = C_p dT + h dp$$

y el valor de h , así como el segundo principio de la termodinámica, resulta:

$$T ds = C_p dT - T (\partial v / \partial T)_p dp$$

y, por tanto, teniendo en cuenta la definición del coeficiente de dilatación α , se obtiene para las dos fases 1 y 2:

$$C_{p1} dT - T v_1 \alpha_1 dp = C_{p2} dT - T v_2 \alpha_2 dp$$

es decir:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{C_{p2} - C_{p1}}{vT(\alpha_2 - \alpha_1)} \quad [13.5]$$

primera ecuación de Ehrenfest.

Del mismo modo, en las transiciones de segundo orden se verifica que:

$$dv_1 = dv_2$$

y como:

$$dv = (\partial v / \partial T)_p dT + (\partial v / \partial p)_T dp$$

introduciendo los coeficientes de dilatación y compresibilidad resulta para las fases 1 y 2:

$$\alpha_1 v_1 dT - k_1 v_1 dp = \alpha_2 v_2 dT - k_2 v_2 dp$$

es decir:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\alpha_2 - \alpha_1}{k_2 - k_1} \quad [13.6]$$

o segunda ecuación de Ehrenfest.

Estas ecuaciones juegan en las transformaciones de segundo orden el mismo papel que la de Clausius-Clapeyron en las de primer orden. Los incrementos de α y C_p en la primera ecuación y los de α y k en la segunda tienen, en general, el mismo signo. Por tanto, $dT/dp > 0$, es decir, la temperatura de transición crece al aumentar la presión, lo mismo que en la mayor parte de las transiciones de primer orden.

13.7. Transformación de He I en He II.—El helio presenta una conducta única a bajas temperaturas (próximas a 4° K). Como puede verse en el diagrama pVT (fig. 13.8), cuando esta sustancia en fase vapor se comprime isotérmicamente a temperaturas comprendidas entre 5'25 y 2'18° K se condensa en una fase líquida llamada He I. Pero si se reduce más dicha temperatura (llamada punto λ) resulta una fase distinta, también líquida, llamada He II. Como puede verse en el diagrama, ambas fases

líquidas pueden coexistir en equilibrio en un intervalo de temperaturas y presiones sin discontinuidades en el volumen específico (y sin calor latente de transición), pero con una serie de propiedades que le distinguen claramente como ejemplo de una transición «lambda».

Si proyectamos la superficie pVT sobre el plano pT veremos mejor la posición relativa de las distintas fases. Observamos

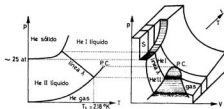


Fig. 13.8.—Superficie pVT del helio a bajas temperaturas y su proyección en el plano pT .

la fase sólida no se alcanza a presiones menores de 25 atmósferas y es interesante observar que puede existir a temperaturas superiores a la crítica. Sus propiedades son tan singulares entre 1 y 2° K que puede considerarse como un «cuarto» estado de la materia.

Desde el punto de vista clásico, en el 0° K todos los átomos de una sustancia permanecen en reposo absoluto ocupando posiciones fijas en el cuerpo, lo que obliga a que permanezca sólido. El hecho de que el helio permanezca líquido sólo puede interpretarse con los principios de la mecánica cuántica, según la cual el movimiento de los átomos no cesa completamente en el cero absoluto (*energía del punto cero*). Teóricamente hablando, se trata de un «líquido cuántico».

En efecto, para solidificarse los átomos de helio deberían restringir sus movimientos dentro de una longitud Δx del orden del espaciado atómico de la red cristalina. Según el principio de incertidumbre, esta restricción sólo puede alcanzarse si los átomos poseen una cantidad de movimiento de intervalo Δp dado por la expresión $\Delta p \Delta x \approx h/2\pi$, lo cual corresponde a una *energía del punto cero*, $E = p^2/2m$. Como la masa atómica del helio m es muy pequeña, la energía E es lo suficientemente grande para compensar las pequeñas fuerzas de cohesión de este gas inerte, y la vibración de sus átomos, incluso en el cero absoluto, les impide adoptar la estructura cristalina; a menos que se incremente notablemente la presión, el helio permanece líquido en el cero absoluto (véase sec. 23.5).

El He II posee una *conductividad térmica* extraordinariamente alta: ochocientas veces la de la plata sólida. Precisamente esta propiedad se aprovecha para conocer cuándo se ha alcanzado el punto λ , pues debido al rápido crecimiento de la conductividad cesa bruscamente el violento burbujeo de ebullición que se observa al enfriar el He, debido al calor que inevitablemente atraviesa el vaso aislante donde se está obteniendo. El líquido se vaporiza sólo en la superficie libre.

13.8. Superfluides. — Uno de los hechos experimentales más significativos en el estudio del He II es la discordancia de resultados que se obtienen al medir su viscosidad. Cuando esta magnitud se determina a partir del amortiguamiento de un disco metálico que gira en su seno; se encuentran valores que decrecen rápidamente, pero de un modo continuo cuando la temperatura disminuye en las proximidades del punto «lambda». En cambio, cuando se mide el flujo del He II a través de una abertura muy estrecha (método de Poiseuille) resulta para la viscosidad un valor extraordinariamente pequeño (*superfluides*), y el flujo parece desobedecer las ecuaciones hidrodinámicas de Stokes-Navier que normalmente lo determinan.

Para explicar esta conducta anómala del He II, Landau y Kapitza emitieron en 1941 la siguiente hipótesis. Los niveles energéticos del He II líquido consistían en dos series de estados energéticos que se solapaban de un modo continuo: una representaba los niveles para los cuantos sonoros o *fonones* (ondas sonoras longitudinales cuantizadas) y la otra los cuantos turbilionarioes o *rotones*. Los fonones y rotones correspondían al componente fluido normal y el substratum de átomos no excitados constituía el superfluido. Esta teoría está basada ampliamente en argumentos intuitivos, y la naturaleza precisa de los rotones no está demasiado clara. Sin embargo, ha permitido explicar los fenómenos de superfluides del helio, así como las anomalías que se presentan en el coeficiente de conductividad térmica, calor específico y fenómenos acústicos a bajas temperaturas.

Otro punto de vista fue desarrollado por London partiendo de la mecánica cuántica estadística, sugiriendo que la formación del He II líquido a partir de He I podía considerarse como un tipo especial de condensación cuántica, denominado *condensación de Bose-Einstein*. Este fenómeno no supone ninguna separación física de los dos componentes, ya que la «condensación» no tiene lugar en el espacio ordinario, sino en el espacio de cantidades de movimiento, de tal modo que son las coordenadas de velocidad de las moléculas, repartidas al azar en el líquido, las que se ordenan. El grado de orden del He II líquido es comparable al de un sólido. Sus partículas condensadas poseen la energía cuántica del punto cero. En un gas de tales partículas existe una temperatura crítica por debajo de la cual una fracción finita de todos los átomos se encuentra en el estado fundamental y el resto se distribuye entre los estados excitados del sistema. London asociaba la temperatura de condensación con el punto λ , e identificaba la fracción «condensada» con el He superfluido y la fracción excitada con el fluido normal.

Ambos puntos de vista de Landau y London fueron descritos de nuevo por Tisza en el famoso volumen 141 de *Nature* (donde vienen registradas casi todas las curiosas propiedades del helio líquido) en un lenguaje pintoresco que, aunque no debe tomarse al pie de la letra, tiene la virtud de su simplicidad y ha resultado muy útil al físico experimental. La idea fundamental es que el helio líquido consta de una mezcla de dos fluidos que corresponden a las dos diferentes fases dinámicas de un gas de Bose-Einstein por debajo de su temperatura crítica. Uno de estos fluidos, que corresponde a la energía en exceso sobre la energía del punto cero, es el helio normal o He I, que no posee otra propiedad anómala que la de permanecer líquido a muy bajas temperaturas. El otro fluido o *superfluido* posee la energía del punto cero y sus propiedades son totalmente anómalas. Su viscosidad es prácticamente nula y no transporta entropía. Esta es la razón por la cual el helio fluye tan fácilmente a través de pequeñas aberturas, pues el líquido superfluido no posee viscosidad y el líquido normal queda atrás y no toma parte en el flujo. En cambio, en la medida de la viscosidad por amortiguamiento de un disco es el componente normal el responsable de la fricción.

Con la superfluides está relacionado el llamado *efecto termomecánico*, según el cual el descenso de temperatura que surge a lo largo de un capilar por el que circula He II da lugar a la aparición de una diferencia de presiones complementaria. El dispositivo de la figura 13.9 permite ponerlo de manifiesto. Al calentar el helio contenido entre los poros del esmeril se produce un incremento de presión que causa un surtidor de varios centímetros de longitud (*efecto fuente*).

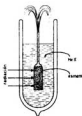


Fig. 13.9. — Efecto «fuente».

CAMBIOS DE FASE

Es significativo que el He-4 presente la transición λ y el He-3 no. Aparte de su distinta masa atómica, la única diferencia entre las dos sustancias es que los átomos de He-4 son bosones y los de He-3 fermiones. Por ello es tentador suponer que la transición λ es la condensación de Bose-Einstein, modificada naturalmente por las interacciones moleculares. En efecto, un gas ideal de Bose con la misma masa y densidad que el He líquido experimentaría la condensación de Bose-Einstein a 3.14°K , muy próxima a la transición λ .

El He-3 presenta el caso insólito de disminuir de entropía (disminución de desorden) al pasar del estado sólido al estado líquido a temperaturas muy bajas. En este caso los efectos cuánticos son causa de un alineamiento antiparalelo de los espines nucleares en el estado líquido, mientras que estos espines están desorientados en el estado sólido. El He-3 es también un «líquido cuántico».

EJERCICIOS

1. ¿A qué presión en atmósferas hay que someter el hielo a 0°C . para que funda a -1°C ? (Volumen específico del hielo, $1.09 \text{ cm}^3/\text{g}$.; volumen específico del agua a 1°C , $1.00 \text{ cm}^3/\text{g}$.)

2. El volumen de 1 kg. de agua a 0°C es de 1.00022 cm^3 , y el de 1 kg. de hielo a 0°C , 1.09082 cm^3 . Por cada atmósfera que aumenta la presión la temperatura de fusión del hielo desciende 0.0075°C . Calcúlese con estos datos el calor de fusión del hielo.

3. Un gramo de agua a la presión de una atmósfera cambia de volumen específico en el punto de ebullición, pasando de $1 \text{ cm}^3/\text{g}$. a $1.673 \text{ cm}^3/\text{g}$. Sabiendo que el calor de vaporización del agua es de 539 cal/g ., determínese las variaciones experimentadas por la energía interna, la entropía y la entalpía.

4. Demuéstrese que en un diagrama pT la pendiente de la curva de sublimación en el punto triple es superior a la de vaporización en el mismo punto.

5. Dedúzcase una expresión aproximada para la variación del punto de ebullición de un líquido al producirse una variación de presión en su superficie.

6. Calcúlese en Kcal el calor de vaporización molar del agua a 200°C sabiendo que su temperatura de ebullición en grados centígrados t varía con la presión de vapor p según la relación $t = 100 p^{1/3}$ y admitiendo que al estado de vapor se comporta como un gas perfecto. ($R \cdot L = 8876 \text{ Kcal/mol}$.)

7. ¿Cómo varía la entalpía de una sustancia en el punto de transición de las transformaciones de fase de primero y segundo orden?

8. Dedúzcase la fórmula de Clapeyron por igualación de las áreas comprendidas entre dos isoterms infinitamente próximas en los diagramas de Andrews y entrópico dentro del área de saturación.

9. Dedúzcanse las ecuaciones de Ehrenfest aplicando la regla de L'Hôpital a la fórmula de Clapeyron, $dp/dT = (s_2 - s_1)/(v_2 - v_1)$, y teniendo en cuenta que $dg = -sdT + vdp$.

10. La presión de vapor del yodo sólido es de 475 mm. Hg a 100°C . ¿Cuál será su presión de vapor a 25°C si su calor molar de vaporización es de 1481 Kcal ., supuesto constante en el intervalo de temperaturas considerado? ($R \cdot p = 0.31 \text{ mm. Hg}$.)

11. Un líquido se ha vaporizado a 80°C con un calor latente de 90 Kcal/kg . Calcúlese la densidad en estado gaseoso y su peso molecular si su curva de presión de vapor viene dada por la ecuación:

$$\log p (\text{mm. Hg}) = - (800/T) + 5$$

($R \cdot p = 1.83 \text{ g/l}$., $M = 41$.)

12. La presión de vapor de un líquido, expresada en mm. de mercurio, viene dada por:

$$\log p (\text{mm. Hg}) = - (2000/T) + 7$$

Calcúlese el calor molar de vaporización de dicho líquido. ($R \cdot L_v = 9108 \text{ cal/mol}$.)

13. Determinar el punto de ebullición aproximado del agua a 2 atm. a partir de la ecuación de Clapeyron ($L = 4.07 \cdot 10^4 \text{ J/mol}$). ($R \cdot T_s = 393^\circ \text{K}$.)

14.1. Ecuación energética de un fluido en régimen estacionario.—Hasta ahora hemos considerado sólo sistemas cerrados y estáticos, es decir, sistemas sin intercambios de masa con el exterior en los cuales no se presentaba cambio alguno en las energías cinética, E_c , y potencial, E_p . Sin embargo, existen sistemas abiertos en los cuales un flujo de productos reactivos atraviesa una cámara de reacción donde tienen lugar procesos energéticos con cambios importantes en E_c , E_p y U .

Por ejemplo, consideremos el caso simple de un recinto por el cual circula un fluido intercambiando calor y trabajo con el exterior. El aparato puede ser un compresor, una máquina de vapor, una turbina, una válvula, una sección de tubería o cualquier otro dispositivo a través del cual pueda tener un flujo. Podemos representarlo según el diagrama de la figura 14.1. Especificaremos con el subíndice 1 la sección de entrada y las propiedades del fluido (velocidad, presión, etc.) al penetrar en el recinto, y con el subíndice 2 la sección de salida y las características del fluido al salir del recinto. Llamemos Q y W a los balances de calor y trabajo externo del sistema y supongamos: 1.º, que el estado y la velocidad del fluido permanecen constantes en cada punto del recinto (o vuelven periódicamente al mismo estado); 2.º, que la masa del fluido que entra por unidad de tiempo es constante e igual a la que sale, y 3.º, que los regímenes según los cuales el sistema intercambia calor y trabajo permanecen constantes. En estas condiciones se dice que el fluido fluye en *régimen estacionario*, y para la obtención de las relaciones energéticas consiguientes es necesario combinar las consideraciones termodinámicas con las mecánicas.

Obsérvese que Q y W pueden ser positivos, negativos o nulos. En efecto, si el recinto es una caldera se le suministra calor, y $Q > 0$; si es un condensador, el fluido cede calor, $Q < 0$; si se trata de una sección de tu-

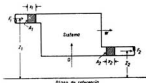


Fig. 14.1.—Diagrama de flujo continuo

bería recubierta de un material aislante, $Q = 0$. De igual modo, si es un motor térmico, $W > 0$; si es un compresor, $W < 0$, y si se trata de una válvula, $W = 0$, etc.

La energía cedida al sistema mientras m kg. de fluido circulan por el aparato a través de la sección 1 será la suma del calor suministrado Q más el trabajo que esta masa realiza contra la presión que sobre ella ejerce la misma corriente y que valdrá:

$$\int_0^{V_1} p_1 dV = p_1 V_1$$

en donde V_1 es el volumen barrido por un pistón imaginario que vence la presión p_1 . En resumen, la energía entregada al fluido será:

$$E_1 = m (q + p_1 v_1)$$

siendo $v_1 = V_1/m$ el volumen específico del fluido y $q = Q/m$ el calor suministrado por unidad de masa.

Del mismo modo la energía suministrada por m kg. de fluido será la suma del trabajo efectuado sobre sus alrededores, más el trabajo realizado sobre la propia corriente; este último valdrá $p_2 V_2$, siendo p_2 la presión ejercida por un pistón imaginario a la salida y V_2 la variación de volumen respectiva. La energía suministrada por el fluido será:

$$E_2 = m (w + p_2 v_2)$$

siendo $v_2 = V_2/m$ y $w = W/m$ el trabajo exterior realizado por la unidad de masa (*).

Teniendo en cuenta además la variación de energía mecánica del fluido a la entrada y a la salida del recinto:

$$\Delta E = \frac{1}{2} m (c_2^2 - c_1^2) + mg (z_2 - z_1)$$

en donde c representa la velocidad y z la cota en cada punto; aplicando el principio general de conservación de la energía, se ha de cumplir que la diferencia entre la energía añadida y la energía cedida por el sistema sea igual al incremento de energía mecánica más el incremento de energía interna del fluido:

$$E_1 - E_2 = \Delta E + U_2 - U_1$$

Considerando los valores deducidos para E_1 , E_2 y ΔE y llamando $u = U/m$ a la energía interna específica, resulta:

$$m (q + p_1 v_1) - m (w + p_2 v_2) = \frac{1}{2} m (c_2^2 - c_1^2) + mg (z_2 - z_1) + m (u_2 - u_1)$$

Dividiendo por m y ordenando, tenemos:

$$q = w + (u_2 + p_2 v_2) - (u_1 + p_1 v_1) + \frac{1}{2} (c_2^2 - c_1^2) + g (z_2 - z_1)$$

(*) El producto pv se denomina a veces *energía de flujo* y representa el trabajo necesario que debe realizarse sobre un sistema para introducir en él la unidad de masa del fluido. Es una magnitud asociada siempre a los fenómenos de flujo.

Recordando la definición de entalpía, resulta finalmente:

$$q = w + (h_2 - h_1) + \frac{1}{2} (c_2^2 - c_1^2) + g(z_2 - z_1) \quad [14.1]$$

ecuación energética del fluido estacionario que nos dice que el calor suministrado a una corriente fluida permanente se invierte en trabajo exterior, aumento de entalpía y aumento de la energía mecánica del propio fluido.

Si se trata de un desplazamiento elemental del fluido la ecuación anterior puede expresarse en forma diferencial:

$$dq = dw + dh + \frac{1}{2} d(c^2) + g dz \quad [14.1, a]$$

En el caso particular de un sistema cerrado (por ejemplo, gas encerrado en un émbolo) el flujo de masa no atraviesa los límites del sistema; en consecuencia, los términos de energía asociados con el movimiento de masa (energías cinética, potencial y de flujo) son nulos y la fórmula general [14.1] queda reducida a:

$$q = u_2 - u_1 + w$$

que es la expresión del primer principio de la termodinámica.

A continuación veremos algunas aplicaciones importantes de la ecuación general del fluido estacionario.

14.2. Efecto Joule-Kelvin.—Supongamos un gas real contenido en un tubo aislado a temperatura T_1 que sometido a una presión p_1 se expande adiabáticamente hasta una presión p_2 al atravesar un tabique poroso que tiene por objeto evitar que el gas adquiera una energía cinética considerable



Fig. 14.2.—Experiencia de Joule-Kelvin

Fig. 14.2). Alcanzado el régimen estacionario, la temperatura final es distinta a la inicial (*efecto Joule-Kelvin o estrangulamiento*). La expansión no restringida de un gas en ausencia de trabajo externo se denomina *expansión libre*. Únicamente cuando se cumplen las condiciones que acompañan a un proceso con flujo estacionario la expansión se llama de *estrangulamiento*.

El sistema está térmicamente aislado, o sea $q = 0$, y como no hay variaciones de energía mecánica ni se realiza ningún trabajo exterior, la ecuación [14.1] se convierte en:

$$0 = h_2 - h_1 \quad ; \quad h_1 = h_2 \quad ; \quad u_1 + p_1 v_1 = u_2 + p_2 v_2$$

es decir, *la entalpía específica inicial es igual a la final*. Esto no quiere decir que h permanezca constante en el proceso, pues los principios termodi-

námicos sólo se aplican a estados de equilibrio y aquí el proceso es irreversible (*).

La variación de energía interna $u_2 - u_1$ no es nula, como en el caso de la expansión libre de un gas perfecto, sino igual a la diferencia $p_1 v_1 - p_2 v_2$. En el gas ideal la expresión $h_2 = h_1$ se escribe en la forma $C_p T_2 = C_p T_1$, y como C_p permanece constante, $T_2 = T_1$ (efecto Joule).

Calculemos la variación de temperatura dT que ha tenido lugar en el proceso si el salto de presión es infinitamente pequeño. Como vimos en la sección 12.4, c:

$$dh = du + p dv + v dp = T ds + v dp$$

y escribiendo ds en función de T y p :

$$ds = (\partial s / \partial T)_p dT + (\partial s / \partial p)_T dp$$

resulta:

$$dh = T (\partial s / \partial T)_p dT + [T (\partial s / \partial p)_T + v] dp \quad [14.2]$$

Recordando que el calor específico a presión constante vale $C_p = T (\partial s / \partial T)_p$, y que, según una de las ecuaciones de Maxwell, $(\partial s / \partial p)_T = -(\partial v / \partial T)_p$, resulta sustituyendo estos valores en [14.2]:

$$dh = C_p dT + [v - T (\partial v / \partial T)_p] dp$$

Por tratarse de un proceso isoentálpico, $dh = 0$, y por tanto:

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_h = \frac{1}{C_p} \left[T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - v \right] = \frac{vT}{C_p} \left(\alpha - \frac{1}{T} \right) \quad [14.3]$$

en donde $\mu = (\partial T / \partial p)_h$ se denomina *coeficiente de Joule-Kelvin* (**) y representa una medida de la discrepancia de un gas respecto al gas ideal. Según sea α mayor o menor que $1/T$ la temperatura disminuye o aumenta respectivamente al disminuir la presión. Para un gas ideal $\alpha = 1/T$ y $\mu = 0$ (*ley de Joule*). Para un mismo gas, según su estado interno, puede ocurrir que μ sea positivo, negativo o nulo.

Supongamos que sobre el mismo gas repetimos la experiencia con la misma presión y temperatura inicial, pero variando la presión del lado opuesto del tabique poroso. A cada presión corresponde ahora una temperatura distinta, pero en cada caso las entalpías inicial y final serán iguales, de modo que si representamos en un diagrama Tp los valores obtenidos en

(*) La energía cinética se disipó al recuperar la entalpía inicial. El estrangulamiento es una especie de fricción que disminuye la capacidad del sistema a realizar trabajo. Se presenta siempre que hay alguna restricción en el flujo (por ejemplo, una válvula parcialmente cerrada). Si las velocidades inicial y final son distintas, el balance energético deberá escribirse en la forma:

$$h_1 + c_1^2/2 = h_2 + c_2^2/2$$

(**) A veces μ se denomina *coeficiente de Joule-Thomson*. La razón es que los nombres de Thomson y Kelvin se refieren a la misma persona: William Thomson, que por sus trabajos científicos fue nombrado Lord Kelvin.

una serie de experiencias Joule-Kelvin el lugar geométrico de estos puntos será una *línea isoentálpica* (fig. 14.3). Obsérvese que esta línea no representa una serie continua de estados de equilibrio, pues la transformación es irreversible, sino una sucesión de puntos discontinuos de igual entalpía (*).

Realizando una nueva serie de experiencias Joule-Kelvin a otra temperatura inicial, que se mantiene igual en toda la serie, obtendremos otra línea isoentálpica. Repitiendo el proceso a temperaturas distintas, y siempre con el mismo gas, obtenemos un diagrama como el de la figura 14.3, b), en el que observamos que, excepto para temperaturas muy elevadas, las curvas de entalpía constante pasan por un máximo, llamado *punto de inversión*. La pendiente en cada punto de una línea isoentálpica es el coeficiente de Joule-Kelvin, y en el punto de inversión se verifica:

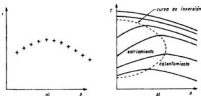


Fig. 14.3.—a) Línea isoentálpica; b) curva de inversión

La pendiente en cada punto de una línea isoentálpica es el coeficiente de Joule-Kelvin, y en el punto de inversión se verifica:

$$\mu = (\partial T / \partial p)_h = 0 \tag{14.4}$$

El lugar geométrico de los puntos donde $\mu = 0$ se llama *curva de inversión*. Dentro de la región limitada por dicha curva, $\mu > 0$, y por tanto, una expansión Joule-Kelvin con disminución de presión supone enfriamiento; fuera de la curva, $\mu < 0$, y una expansión supone un calentamiento del gas. Para presiones superiores a la máxima de la curva de inversión no hay temperatura de inversión, y para presiones menores existen dos temperaturas de inversión (una vertical en la fig. 14.3, b), cortaría a la curva de inversión en dos puntos).

14.3. Aplicaciones a la ingeniería.—A continuación se indica un cierto número de ejemplos que ilustran las múltiples aplicaciones de la ecuación energética de un fluido en régimen estacionario en problemas de ingeniería:

a) *Procesos de calentamiento o enfriamiento.*—En una caldera donde se calienta agua se verifica:

$$W = 0 \quad ; \quad \Delta E_c = 0 \quad ; \quad \Delta E_p = 0$$

y, por tanto:

$$q = h_2 - h_1$$

es decir, el calor absorbido se invierte íntegramente en variar la entalpía del sistema. El mismo caso se presenta en el calorímetro de flujo constante (sec. 3.4, a).

Igualmente, en el evaporador de un refrigerador el líquido frigorígeno

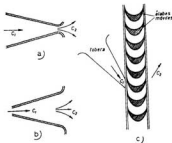
(*) Para altas temperaturas y bajas presiones las líneas isoentálpicas son prácticamente horizontales (condición de gas ideal).

absorbe calor del circuito que se enfría y se vaporiza. Las velocidades de entrada y salida son pequeñas, no hay trabajo externo ni ΔE_p . Por tanto:

$$q = h_2 - h_1$$

El calor absorbido se emplea en aumentar la entalpía del líquido frigorígeno.

b) *Tubos aislados, toberas y difusores.*—Si un fluido circula por un tubo horizontal adiabáticamente aislado y son c_1 y c_2 sus velocidades en dos secciones del mismo, se verificará $q = 0$, $w = 0$ y $\Delta E_p = 0$. La ecuación energética del flujo estacionario nos dará:



$$h_2 + \frac{1}{2} c_2^2 = h_1 + \frac{1}{2} c_1^2$$

o lo que es lo mismo:

$$\nabla h = -\frac{1}{2} \Delta c^2$$

es decir, el incremento de energía cinética del fluido es igual a la disminución de entalpía del mismo (*).

Fig. 14.4.—a) tobera; b) difusor; c) turbina de vapor.

Este problema se presenta en las toberas (fig. 14.4, a), donde se produce un incremento de la energía del fluido como consecuencia de un estrechamiento. Si la sección de entrada es muy grande comparada con la de salida, entonces $c_1 \ll c_2$, y podemos escribir:

$$h_1 = h_2 + c_2^2/2$$

y por tanto:

$$c_2 = \sqrt{2(h_1 - h_2)} \quad [14.5]$$

En los difusores (fig. 14.4, b) tiene lugar el proceso inverso de la tobera. El conducto es ahora divergente y la energía cinética disminuye, incrementándose la entalpía:

$$\frac{1}{2} \nabla c^2 = \Delta h$$

c) *Turbina.*—En la turbina se obtiene trabajo técnico en la expansión de un fluido; por ejemplo, vapor de agua. Los intercambios de calor con el exterior pueden despreciarse por ser muy rápida la circulación del fluido,

(*) El término $h + (1/2) c^2$ suele denominarse entalpía de estancamiento, h_0 , con lo que la ecuación anterior se reduce a $h_2 = h_1$. Obsérvese que h_0 es el valor que tomaría h si el fluido se «estancase», es decir, si fuera llevado el reposo reversible y adiabáticamente. Estos procesos, en los que el trabajo técnico es nulo, se denominan procesos de derrame.

así como la diferencia de altura a la entrada y a la salida. En cambio, las velocidades del fluido que mueve los álabes (fig. 14.4, c) experimentan un cambio importante y el trabajo realizado es positivo. Por tanto, aplicando la ecuación [14.1] a las condiciones expuestas resulta:

$$0 = h_2 - h_1 + \frac{1}{2} (c_2^2 - c_1^2) + w$$

es decir, el trabajo realizado por unidad de masa:

$$w = \nabla h + \frac{1}{2} \nabla c^2$$

procede de la disminución de entalpía $\nabla h = h_2 - h_1$ y de la pérdida de energía cinética del vapor (*turbinas de reacción*).

En las llamadas *turbinas de acción o de impulsión* el trabajo procede exclusivamente de la disminución de energía cinética del vapor, siendo $h_2 = h_1$ y por tanto:

$$w = \frac{1}{2} \nabla c^2$$

d) *Compresor*.—Las relaciones obtenidas para el cálculo del trabajo realizado en una turbina son válidas para el caso de un compresor. Este funciona como una turbina inversa, realizando un trabajo sobre un fluido para incrementar su presión. El rotor que gira a expensas de una energía exterior (trabajo negativo) incrementa la velocidad del fluido y su entalpía. Si el calor intercambiado es nulo se verifica:

$$-w = \Delta h + \frac{1}{2} \Delta c^2$$

14.4. Teorema de Bernoulli.—Cuando un fluido avanza por una conducción se produce una degradación de energía mecánica por fricción dw_1 que se convierte en calor, apareciendo como un incremento de energía interna y de entropía en condiciones adiabáticas o perdiéndose al exterior en condiciones isotermas. Para un observador que se desplazara con el fluido la suma de la degradación de energía mecánica por fricción más el calor añadido al sistema de una fuente externa es:

$$dq + dw_1 = du + pdv$$

ya que para el observador el fluido no modifica su energía cinética y potencial; y sustituyendo en [14.1, a] resulta:

$$0 = dsw + dw_1 + vdp + \frac{1}{2} d(c^2) + gds \quad [14.6]$$

ecuación generalizada de Bernoulli para un sistema de flujo en estado estacionario.

Si no existe trabajo externo ni fricción resulta la forma más usada:

$$vdp + \frac{1}{2} d(c^2) + gds = 0 \quad [14.6, a]$$

y por integración:

$$\int vdp + \frac{1}{2} c^2 + gz = \text{cte.} \quad [14.7]$$

Si el fluido es incompresible, $v = \text{cte.}$, y llamando $\rho = 1/v$ a la densidad del fluido:

$$p + \frac{1}{2} \rho c^2 + \rho gz = \text{cte.}$$

que es la forma más conocida de la ecuación de Bernoulli, aplicable a los líquidos, en los que puede considerarse constante la densidad.

14.5. **Velocidad de salida de un fluido por un tubo.**—Aplicamos la ecuación [14.7] al caso de un gas que está en un recinto a la presión p_1 y volumen específico v_1 y escapa por un tubo de salida a la presión p_2 y volumen específico v_2 . Integrando por partes el término $\int v dp$ de la ecuación [14.7] resulta:

$$p_2 v_2 - p_1 v_1 - \int_{v_1}^{v_2} p dv + \frac{1}{2} (c_2^2 - c_1^2) + g (z_2 - z_1) = 0 \quad [14.8]$$

Despreciando las variaciones de nivel y considerando que la velocidad c_1 del gas en el recinto es nula, resulta para la velocidad de salida de un gas de peso molecular M por un tubo el valor:

$$\frac{1}{2} c_2^2 = \frac{R}{M} (T_1 - T_2) + \int_{v_1}^{v_2} p dv \quad [14.9]$$

ecuación llamada de *Zeuver*.

Si se trata de un líquido incompresible ($v_1 = v_2$, $dv = 0$) que escapa por un orificio delgado practicado en la pared de la vasija que le contiene (fig. 14.5), $p_1 = p_2 =$ presión atmosférica y la ecuación [14.8] se convierte en:

$$\frac{1}{2} (c_2^2 - c_1^2) + g (z_2 - z_1) = 0 \quad [14.10]$$

Despreciando c_1 frente a c_2 , resulta para la velocidad de salida del líquido por el orificio:

$$c_2 = \sqrt{2g (z_2 - z_1)} = \sqrt{2gz} \quad [14.11]$$

Fig. 14.5.—Teorema de Torricelli.

en donde z es la distancia vertical entre la superficie libre del líquido y el centro de gravedad del orificio. La ecuación [14.11] expresa, pues, el conocido *teorema de Torricelli*.

14.6. **Ecuación energética en régimen no estacionario.**—Si el régimen no es estacionario, lo cual significa que la presión, la temperatura y la velocidad varían con el tiempo en cada punto, hay que tener en cuenta la variación de energía de la masa fluida, m , en el sistema (fig. 14.6). Si m_1 y m_2 son las masas que entran y salen respectivamente en el tiempo, t , el principio general de conservación de la energía se aplicará así:

$$\begin{aligned} Q + (H_1 + m_1 g z_1 + \frac{1}{2} m_1 c_1^2) - (H_2 + m_2 g z_2 + \frac{1}{2} m_2 c_2^2) &= \\ &= W + \Delta (U + m g z + \frac{1}{2} m c^2) \end{aligned}$$

es decir, el calor suministrado al sistema, más la energía aportada por el

fluido (diferencia entre la que entra y la que sale) se invierte en realizar trabajo externo y en incrementar la energía del sistema.

Si el régimen es estacionario $\Delta(U + mgs + mc^2/2) = 0$, $m_1 = m_2$ y volvemos a la ecuación [14.1].

Si el sistema es cerrado, $m_1 = m_2 = 0$ y:

$$\Delta \left(U + mgs + \frac{mc^2}{2} \right) = Q - w$$

que se reduce a la forma clásica del primer principio si son nulas o despreciables las variaciones en z y c .

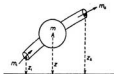


Fig. 14.6.—Flujo en régimen no estacionario.

EJERCICIOS

1. El tubo de Pitot de un avión indica una sobrepresión de 0'1 atmósferas. La presión atmosférica es de 51 cm. de Hg y la temperatura de 0° C. Calcúlese la velocidad del avión: a) Admitiendo que el aire es un fluido incompresible; b) teniendo en cuenta su compresibilidad.

2. Una bomba centrífuga posee un caudal de 1.000 litros de agua por minuto a 12° C. Las presiones de entrada y salida son, respectivamente, de 0'5 y 10 atmósferas, medidas ambas en el eje de la tubería. Determinese el trabajo por minuto realizado sobre el agua y la potencia en CV de la bomba. (Las tuberías de entrada y salida del agua son de igual diámetro.)

3. Por una tubería de 1 km. de longitud inclinada 45° circula en sentido ascendente un gas, y debido a la viscosidad la velocidad se reduce de 10 m/s a la entrada a 8 m/s a la salida. Por conductividad el gas pierde a través de las paredes 1 caloría por cada gramo de gas. Calcúlese la disminución de entalpía específica sufrida por el gas.

4. Por una turbina de vapor circula una corriente de 1.000 kg. por hora. Si su potencia es de 200 CV, determinese la variación de entalpía al atravesar la turbina, admitiendo que las velocidades de entrada y salida así como la variación de altura son despreciables.

5. Un compresor toma aire a una temperatura de 0° C y presión de 1 atm. y lo comprime adiabáticamente hasta una temperatura final de 400° C. Calcúlese los volúmenes específicos inicial y final, así como la presión final y el aumento de entalpía específica.

6. Demuéstrase que la entropía crece en todo proceso Joule-Kelvin.

7. Dedúzcase el valor del coeficiente de Joule-Kelvin para un gas que cumpla la ecuación de Van der Waals. ($R \cdot \mu = [(2a/RT) - b]/C_p$.)

8. Calcular el valor del coeficiente de Joule-Kelvin para un gas que cumple la ecuación del virial, $pv = RT + Bp$, en donde $B = a - b/T$.

$$\left[R \cdot \mu = \frac{1}{C_p} \left(\frac{3b}{T^2} - a \right) \right]$$

9. Conocidos los valores $C_p = (\partial H/\partial T)_p$, y $\mu = (\partial T/\partial p)_h$, calcular el valor de $(\partial H/\partial p)_T$. [$R \cdot (\partial H/\partial p)_T = -C_p \mu$.]

10. Determinar la relación que existe entre el factor de compresibilidad Z de un gas real y su coeficiente Joule-Kelvin.

$$\left(R \cdot Z = \frac{\mu C_p p}{R} \int \frac{dT}{T^2} \right)$$

15.1. Introducción.—Recibe el nombre de *máquina térmica* todo sistema que funcionando periódicamente sea susceptible de transformar calor en trabajo (*). Este calor procede, en la mayor parte de los casos, de una reacción química (combustión), siendo absorbido por un fluido o *agente motor* encargado de poner en movimiento las piezas mecánicas que ejercen las fuerzas sobre el medio exterior. La combustión puede realizarse fuera de la máquina térmica (*motores de combustión externa*) o en el mismo cilindro de trabajo (*motores de combustión interna*) y en cada uno de los casos el movimiento producido puede ser alternativo (*máquinas de vapor de émbolo* y *motores de explosión*) o rotativo (*turbinas de vapor* y *turbinas de gas*).

El agente motor suele ser el agua (muy excepcionalmente el mercurio) vaporizada en una caldera y expansionada en el cilindro o turbina, o bien la mezcla de gases resultante de la combustión de derivados del petróleo en forma explosiva o progresiva en el interior del cilindro.

En este capítulo consideraremos los principios físicos en que están basadas las máquinas térmicas, prescindiendo de los detalles técnicos, cuyo estudio encaja más adecuadamente en un texto de ingeniería.

La condición básica para el funcionamiento de estas máquinas reside en el segundo principio de la termodinámica, según el cual deben tomar calor de un foco a temperatura T_1 (*hogar*) y ceder una fracción del mismo a otro foco a menor temperatura T_2 (*refrigerante*), transformando en trabajo el resto.

15.2. Máquinas y turbinas de vapor.—En la figura 15.1 vienen representados esquemáticamente los procesos que tienen lugar en una máquina de vapor de combustión externa. El agua contenida en la caldera recibe calor del hogar y se transforma en vapor a una temperatura que depende de la presión existente. A 10 atmósferas es de unos 180° C y a 15 atmósferas es de 200° C. Este vapor saturado eleva más su temperatura al pasar por un *supercalentador* conectado directamente a la caldera y es dirigido

(*) En cierto modo todos los seres vivos son máquinas térmicas, ya que convierten energía calorífica a baja temperatura (metabolismo) en trabajo muscular.

contra el émbolo de un cilindro o sobre los álabes de una turbina, realizando un trabajo externo con expansión que origina una caída de temperatura y de presión. El fluido, condensado en parte, pasa entonces al *condensador*, donde se liquida el vapor restante a la temperatura ambiente, cediendo el calor de condensación al *refrigerante*, que puede ser la misma atmósfera o el agua de un río o del mar. El líquido condensado es introducido de nuevo en la caldera por medio de una bomba, con lo que se completa el ciclo.

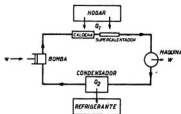


Fig. 15.1. — Esquema básico de una máquina o turbina de vapor.

15.3. Ciclo de Rankine.—El ciclo de Carnot presenta inconvenientes graves para ser aplicado a una máquina térmica. Como dentro de la región líquido-vapor las isotermas son al mismo tiempo isobaras, el ciclo de Carnot del vapor de agua en diagramas pV y TS presenta el aspecto de la figura 15.2. Para realizar este ciclo en una máquina térmica habría que detener la condensación del vapor en el punto D' antes de que se hubiera liquidado

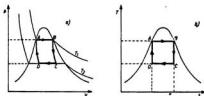


Fig. 15.2.—a) Ciclo de Carnot en diagrama pV ; b) ciclo de Carnot en diagrama TS .

por completo y después, mediante un compresor, llevar adiabáticamente la mezcla hasta su liquefacción completa hasta alcanzar la temperatura de la caldera, lo cual es técnicamente imposible. El ingeniero escocés J. M. Rankine (1820-1872) propuso modificar el ciclo de Carnot de la siguiente forma, que constituye el denominado *ciclo de Rankine* (fig. 15.3, a):

1.º El agua de la caldera (punto A) eleva su temperatura tomando calor del hogar a presión constante, hasta alcanzar la temperatura T_1 (punto B).

2.º Sin variar de presión ni temperatura se transforma reversiblemente en vapor saturado y seco (punto C).

3.º El vapor se expande en la máquina (cilindro o turbina) adiabática y reversiblemente, produciendo un trabajo positivo hasta adquirir la temperatura del refrigerante y condensándose en parte (punto D).

4.º La mezcla de vapor y de líquido se condensa totalmente a la temperatura T_2 del refrigerante (punto E).

5.º El líquido es, por último, comprimido reversible y adiabáticamente hasta alcanzar de nuevo la presión de la caldera, con lo cual se completa el ciclo (punto A).

La diferencia fundamental entre este ciclo y el de Carnot está en los procesos EA y AB . La compresión adiabática EA del líquido eleva muy poco su temperatura y el proceso AB ha de realizarse recibiendo calor del

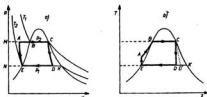


Fig. 15.3.—a) Ciclo de Rankine en diagrama pV ; b) ciclo de Rankine en diagrama TS .

hogar. Si suponemos que todo el ciclo es reversible, el calentamiento AB ha de realizarse con una serie de focos a temperaturas comprendidas entre T_1 y T_2 , y por consiguiente, su rendimiento es inferior al ciclo de Carnot.

El rendimiento del ciclo ideal de Rankine puede calcularse por cociente del trabajo realizado (área del ciclo $ABCDEA$, diagrama pV) y el calor absorbido del hogar:

$$\eta = \frac{W}{Q} = \frac{\text{Área } MCDNM - \text{Área } MAENM}{Q}$$

Si nos referimos a la unidad de masa, el calor Q , absorbido a presión constante, puede expresarse por la diferencia de entalpías específicas entre los puntos A y C , o sea $Q = h_c - h_a$.

El área encerrada por la línea $MCDNM$ viene dada por la integral $\int v dp$ que representa la variación de entalpía $h_c - h_d$ entre los puntos C y D , ya que $dh = T ds + v dp = v dp$, por ser CD una evolución isentrópica.

En cuanto al área $MAENM$, por ser el agua prácticamente incompresible, y por tanto, la adiabática EA casi paralela al eje de presiones, resulta ser igual a $h_a - h_e \approx (p_2 - p_1) v_0$, siendo v_0 el volumen de un kilogramo de agua; realmente, frente al área $MCDNM$ puede despreciarse con muy buena aproximación (equivale a despreciar el trabajo del compresor). Por tanto:

$$\eta = \frac{h_c - h_d}{h_c - h_a} \quad [15.1]$$

que nos dice que el *rendimiento de un ciclo de Rankine viene dado por el cociente entre la disminución de entalpía en el cilindro (o turbina) y la disminución total de entalpía desde la entrada del vapor en el cilindro (o turbina) hasta la vuelta a la caldera en forma líquida.*

Los valores de h_c y $h_A \approx h_E$, que corresponden a entalpías de puntos situados sobre la curva de saturación, vienen tabulados en función de la presión o la temperatura en las llamadas *tablas del vapor de agua*, junto a otras constantes de interés, como son el volumen específico del líquido y del vapor, el calor de vaporización, entropías, etc.

La determinación del valor h_D , que corresponde a una mezcla de vapor y agua, no puede realizarse directamente con las tablas, pero puede utilizarse la propiedad de que la entalpía libre específica en D es igual a la del punto K de intersección de la isoterma con la curva de saturación, por tratarse de un equilibrio térmico e isobárico, es decir: $g_D = g_K$, y por tanto:

$$h_D - T s_D = h_K - T s_K$$

de donde resulta, teniendo en cuenta que la entropía del punto D es igual a la de G :

$$h_D = h_K + T (s_D - s_K) = h_K + T (s_C - s_K)$$

Los valores de h_K , s_C y s_K , por corresponder al vapor saturado, se hallan en las tablas de constantes.

Debido a las fricciones, aceleraciones y turbulencias del flujo, así como a las pérdidas de calor a través de las paredes de los cilindros o turbinas y especialmente a la irreversibilidad de los procesos, el ciclo real de Rankine se diferencia notablemente del teórico. Fundamentalmente la expansión CD , por ser adiabática e irreversible, conduce a un aumento de entropía y en un diagrama entrópico (fig. 15.3, b) dejaría de ser una línea vertical para dar una línea oblicua CD' . Por consiguiente, el trabajo real no será $h_C - h_D$, sino $h_C - h_{D'}$, siempre inferior.

15.4. Diagramas entrópicos del vapor de agua. — De gran utilidad práctica para el estudio de los procesos termodinámicos de un fluido condensable son los denominados diagramas entrópicos, que permiten resolver rápidamente y sin cálculos problemas relativos al funcionamiento de las máquinas térmicas. En el caso del vapor de agua se utilizan indistintamente las coordenadas temperatura-entropía (*diagrama TS*) y las coordenadas entalpía-entropía (*diagrama HS o de Mollier*).

a) *Diagrama TS.*—En este diagrama se toman las temperaturas como ordenadas y las entropías como abscisas. Las isotermas de la mezcla agua-vapor vienen representadas por un segmento horizontal limitado por dos puntos, tales como A y B (fig. 15.4). En A el agua está totalmente al estado líquido y en B totalmente al estado de vapor. Los puntos A y B se desplazan sobre una curva de saturación que presenta en el punto crítico un máximo donde se unen ambas. En efecto, la longitud, AB , representa la entropía de vaporización L/T , y como a medida que crece T disminuye el calor de vaporización L , el segmento AB va disminuyendo hasta anularse en el punto crítico, donde $L = 0$.

La curva de saturación en la región del agua líquida tiene una pendiente dada por la ecuación:
$$dT/ds = T/c, \quad [15.2]$$

siendo c , el calor específico del líquido bajo la presión de saturación. A temperaturas moderadas c , crece poco con T , y por tanto, la pendiente comienza por ser creciente. En las proximidades del punto crítico, c , tiende a valer infinito y por ello la pendiente decrece hasta anularse con tangente horizontal a la temperatura crítica. En la región del vapor seco y saturante la pendiente de la curva de saturación es negativa, pues el calor específico es negativo, tomando el valor $-\infty$ en el punto crítico.

Generalmente en el diagrama entrópico se representan las curvas isobaras y las curvas de grado de humedad constante. Las primeras son paralelas al eje de entropías dentro de la curva de saturación y exponenciales

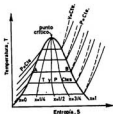


Fig. 15.4.—Diagrama TS

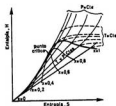


Fig. 15.5. — Diagrama HS de Mollier.

en la zona del vapor, semejante a las de un gas perfecto (véase sec. 10.6). Las segundas representan los lugares geométricos de los puntos de la región de saturación que poseen el mismo grado de humedad o título del vapor, x .

El diagrama TS resulta especialmente útil en el estudio de la expansión adiabática de un vapor saturante o sobrecalentado, transformación importante en las máquinas térmicas. La entropía permanece constante con descenso de temperatura y el punto figurativo del estado de vapor en el diagrama entrópico describe una vertical descendente. Si el punto final queda fuera de la curva de saturación el vapor resulta seco, y si queda dentro de dicha curva existe una condensación parcial cuyo estado de humedad puede averiguarse en función de la presión o de la temperatura.

b) *Diagrama HS (Mollier).*—En el diagrama de Mollier se representan las entropías en abscisas y las entalpías de un kilogramo de agua en ordenadas. Generalmente se trazan sobre este diagrama tres redes de curvas: las curvas de título x constante, las isotermas y las isobaras (figura 15.5). Las líneas de igual título, lo mismo que en el diagrama TS, se unen en el punto crítico, situado sobre la curva de saturación. Las líneas isotermas son rectilíneas en el interior de la curva de saturación y en la zona del vapor seco son prácticamente horizontales, condición que se cum-

pliría exactamente si el vapor se comportara como un gas perfecto, ya que entonces su entalpía sería para cada temperatura:

$$h = u + pv = C_v T + b + nRT = \text{constante} \quad [15.3]$$

Las isobaras se confunden con las isotermas dentro de la curva de saturación y divergen en la zona del vapor. La propiedad más interesante de las isobaras es que su pendiente coincide con la temperatura absoluta en el punto correspondiente; en efecto, por ser $dh = Tds + vdp$, resulta:

$$T = (\partial h / \partial s)_p$$

Por tanto, como dentro de la curva de saturación las isobaras son al mismo tiempo isotermas, vendrán representadas por rectas cuya inclinación crece con la temperatura respectiva.

Los ciclos de Carnot y Rankine para el vapor de agua vienen representados en diagramas de Mollier en las figuras 15.6, a) y b), con la misma nomenclatura que la utilizada en los diagramas pV y TS . En el caso del ciclo de Carnot, como el calor absorbido o cedido isobáricamente coincide con la variación de entalpía del sistema, el rendimiento vendrá dado por:

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{(h_B - h_A) - (h_C - h_D)}{h_B - h_A} \quad [15.4]$$

Basta, pues, determinar gráficamente sobre el diagrama los valores de h para los puntos A, B, C y D para deducir el rendimiento sin hacer cálculos de áreas como en otros diagramas.

Diagrama presión-entalpía.

Es muy útil en los problemas de refrigeración (fig. 15.7). En este diagrama las líneas de temperatura constante son prácticamente verticales en la región líquida, ya que el efecto de presión sobre la entalpía es despreciable; son horizontales dentro de la curva de saturación, ya que coinciden con las líneas de presión constante y su pendiente es elevada en la zona de vapor, aproximándose a la vertical, por la misma razón que eran prácticamente

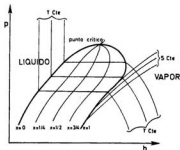


Fig. 15.7.—Diagrama presión-entalpía

horizontales en el diagrama de Mollier. Las líneas de título constante y las de entropía constante tienen la forma indicada en el gráfico.

15.5. Sobrecalentamiento del vapor.—El rendimiento de las máquinas térmicas se mejora notablemente utilizando vapor recalentado, es decir, vapor que sin aumentar de presión tiene una temperatura superior a la de saturación, para lo cual se le hace circular por un haz de tubos auxiliares calentados en el hogar. Se llama *grado de sobrecalentamiento* a la

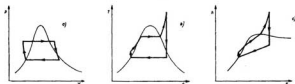


Fig. 15.8.—Ciclo de Rankine con sobrecalentamiento: a) diagrama pV ; b) diagrama TS ; c) diagrama AS .

diferencia entre la temperatura del vapor y la de saturación a igual presión. En la figura 15.8 hemos representado el ciclo de Rankine con vapor recalentado en diagramas pV , TS y AS . El aumento de superficie del diagrama y la mayor temperatura media a que se absorbe el calor mejora el rendimiento, pero la principal ventaja del sobrecalentamiento reside en que el vapor permanece seco durante casi toda la expansión adiabática, sobre el émbolo o los álabes de la turbina, con lo cual

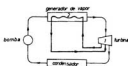


Fig. 15.9. a.—Esquema de una máquina térmica con sobrecalentamiento en dos etapas.



Fig. 15.9. b.—Ciclo con sobrecalentamiento en dos etapas.

se disminuye considerablemente la corrosión que el vapor húmedo efectúa sobre las paredes.

La temperatura máxima del vapor recalentado viene limitada por la resistencia de los materiales frente a las altas presiones, habiéndose establecido un valor máximo de 550°C que recibe el nombre de *límite metalúrgico*. Con este límite y una tolerancia de humedad del 10 por 100 la presión del vapor a la entrada no puede superar las 100 atmósferas.

Se puede sobrepasar esta presión de entrada recalentando el vapor en

dos etapas. En una primera etapa, el vapor recalentado por encima de la temperatura crítica (punto 1, fig. 15.9, a y b) se expande y antes de que alcance excesiva humedad se vuelve a recalentar en la fuente térmica (punto 2) y se expande de nuevo. De este modo se aumenta la temperatura media a la cual la máquina térmica absorbe el calor.

15.6. Ciclo regenerativo.—El ciclo de Rankine puede aproximarse al de Carnot utilizando el método llamado de *sangría de vapor* o de *regeneración*, cuyo fundamento termodinámico viene indicado en la figura 15.10, donde hemos superpuesto un ciclo de Carnot y otro de Rankine a iguales temperaturas extremas. Cuando el vapor que se expande adiabáticamente a partir de *C* llega al estado indicado por el punto 1, se extrae una parte del vapor, con lo cual la mezcla restante adquiere las características del punto 2, que se expande hasta 3, donde se extrae una nueva fracción y así sucesivamente hasta alcanzar el punto *D'*. Aproximadamente se describe la línea continua *CD'*, prácticamente paralela a la *BF* o, lo que es muy parecido, a la *BA*. Cuanto más numerosas sean las sangrías más se acercará la línea de expansión a la línea continua *CD'*. El vapor que se extrae en cada sangría se emplea en calentar el agua de alimentación hasta la temperatura *T*. En estas condiciones las áreas encerradas en los ciclos *BCDEB* (Carnot) y *ABCD'FA* son muy parecidas, y por tanto, los trabajos externos son casi iguales. Por otra parte, como el calor cedido por el vapor en las sangrías (área *Cdd'D'C*) equivale aproximadamente al necesario para calentar el agua de *F* a *B* (*BefFB*), ambos rendimientos serán muy semejantes.



Fig. 15.10.—Ciclo regenerativo.

15.7. Máquinas binarias.—Como la temperatura crítica del agua es de 375° C, si se quiere elevar la temperatura de vaporización hasta las proximidades del límite metalúrgico es necesario reemplazar el agua por otro fluido de mayor temperatura crítica y cuya presión de vapor saturante a alta temperatura no sea excesiva. El mercurio reúne estas condiciones (temperatura crítica, 1500° centígrados), pero no puede emplearse solo, pues su vapor se condensa, incluso a baja presión, a una temperatura relativamente elevada (para una atmósfera a

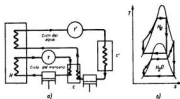


Fig. 15.11.—Máquinas binarias: a) Esquema del funcionamiento; b) ciclo termodinámico en diagrama *TS*.

250° C). Sin embargo, es posible utilizar el calor liberado en esta condensación para vaporizar el agua a unas 30 atmósferas y este vapor se expande

siona entonces adiabáticamente hasta la temperatura del condensador, que puede ser la temperatura ambiente. Como indica esquemáticamente la figura 15.11, a), la caldera, *H*, produce vapor de mercurio (a unos 500° C) que se dirige sobre la turbina, *t*, y el condensador, *C*; éste actúa de caldera para el agua, que después de sobrecalentada de nuevo en *H* actúa sobre la turbina *t'* y se condensa en *C'*.

El conjunto de los dos ciclos en diagrama *TS* viene representado en la figura 15.11, b). El ciclo del mercurio es un ciclo de Rankine ordinario y el del vapor de agua un ciclo de Rankine sobrecalentado. Estos ciclos binarios han comenzado a utilizarse en escala industrial.

La principal ventaja de estos sistemas reside en que la temperatura media a la cual se suministra el calor es muy superior a la que puede obtenerse con un solo ciclo de vapor sin necesidad de recurrir a elevadas presiones. Su mayor desventaja, que el mercurio es tóxico y caro. También se han ensayado sistemas binarios azufre-vapor de agua aprovechando la energía calorífica de un proceso nuclear. Los modernos generadores MHD (magnetohidrodinámicos) son también instrumentos eficaces para actuar en sustitución del Hg y su ciclo (véase sec. 16.6).

15.8. Ciclos de vapor para centrales de potencia nucleares.—Las centrales de potencia nucleares han sido desarrolladas principalmente sobre líneas convencionales, usando el reactor nuclear como fuente de calor para un ciclo de vapor. Se han realizado algunos intentos para convertir directamente la energía nuclear en energía eléctrica por medio del generador magnetohidrodinámico [16.6], pero estos esfuerzos todavía no son fructíferos.

Aunque los principios discutidos en las secciones precedentes se aplican también a las centrales nucleares, existen algunas características peculiares. Tales son las restricciones actuales sobre la máxima temperatura permisible que pueden alcanzar los elementos «combustibles» del reactor y el uso de un fluido secundario para transferir la energía al vapor de agua.

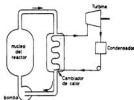


Fig. 15.12. — Central electronuclear

La figura 15.12 muestra esquemáticamente un sistema que emplea un fluido secundario que circula a través del reactor y transfiere la energía térmica a un cambiador de calor donde se produce el vapor; a partir de esta etapa dicho vapor es aprovechado mediante una turbina o turbogenerador que es el que produce energía eléctrica como si se tratara de una central térmica ordinaria. El vapor sigue un ciclo de Rankine ordinario. Como fluido secundario se utiliza, según los modelos, agua presurizada, CO_2 , a presión, metales líquidos, etc.

EJERCICIOS

- Hállese la entalpía y entropía de 1 kg. de vapor de agua a una presión de 5 atmósferas y un título de 0'85.
- Una muestra de vapor de agua a una presión de 20 atmósferas y título 0'95 se expande adiabáticamente hasta alcanzar una presión de 2 atmósferas. Determine la calidad del vapor y la entalpía total después de la expansión.
- Calcúlese el rendimiento de una máquina de vapor que sigue un ciclo de Rankine con una presión máxima de 4 atmósferas, una temperatura máxima de 200° C y una presión mínima que corresponde a 30° C.
- ¿Contradice una central nuclear el primero o segundo principio de la termodinámica? Justifíquese la respuesta.
- Cinco kilogramos de mezcla de agua y vapor de agua saturante están a la temperatura de 225° C. Calcúlese el título del vapor si el conjunto ocupa un volumen de 100 litros.
- ¿Podría construirse una máquina de Carnot reversible utilizando un par termoeléctrico que intercambiase calor entre dos fuentes térmicas y pusiera en marcha un motor ideal?
- ¿Qué relación existe entre el título x de una mezcla de agua + vapor y los volúmenes específicos v_g del vapor saturado, v_f del líquido saturado y v_m de la mezcla? [R. $x = (v_m - v_f)/(v_g - v_f)$.]
- ¿Cuál será en kJ/kg el valor de la entalpía específica del agua saturada en el punto triple, si se toma dicho punto como origen cero para la energía interna? Coordenadas del punto triple, $T = 273'16^\circ \text{K}$, $P = 4'6 \text{ mm Hg}$. (R. $h = 6'1 \times 10^{-4} \text{ kJ/kg}$.)
- Demostrar que en el ciclo de Carnot de la figura 15.2 el trabajo neto viene dado por la suma de los trabajos en las transformaciones BC y DA , suponiendo que las velocidades y las cotas de entrada y salida del fluido en la bomba y en la máquina son iguales.
- Demostrar que en el ciclo de Carnot de la figura 15.2 los valores absolutos de los trabajos en las transformaciones isotermas son iguales. Supóngase que las velocidades y las cotas de entrada y salida del fluido en la bomba y en la máquina son iguales.
- Calcular el calor y el trabajo en cada uno de los procesos del ciclo de la figura 15.2 usando los diagramas TS y HS para el vapor de agua; calcúlese asimismo el rendimiento del ciclo si las presiones extremas son de 25 y 1 atm. (R. $\eta = 25\%$.)
- Calcular para el ciclo de Rankine de la figura 15.3 el rendimiento, la razón entre el trabajo neto y el trabajo de la máquina, y el vapor consumido por cada kw. h., si las presiones extremas son 25 y 1 atm., respectivamente. Usense los diagramas TS y HS para el vapor de agua. (R. $\eta = 22\%$.)
- Calcular el rendimiento y el vapor consumido por cada kw. h. del ciclo de Rankine con sobrecalentamiento (fig. 15.8) operando entre las presiones de 25 y 1 atm., con una temperatura máxima de vapor sobrecalentado de 400° C. Usense los diagramas termodinámicos del vapor de agua. (R. $\eta = 24\%$, $m = 7'1 \text{ kg/kwh}$.)

16.1. Introducción.—En las máquinas de vapor estudiadas en el capítulo anterior la combustión generatriz del calor se verifica exteriormente al cilindro o turbina y el fluido activo, generalmente vapor de agua, retorna periódicamente al mismo estado, repitiendo la misma serie de procesos una y otra vez. En las denominadas máquinas de *combustión interna* o *endotérmicas* la combustión se produce en el cilindro mismo de la máquina, lo cual supone una utilización más completa y racional del calor liberado. El fluido activo de una máquina de este tipo es el mismo combustible, junto con el aire necesario para quemarlo, el cual fluye a través del sistema solamente una vez y no vuelve a su estado inicial. Los gases expulsados no son idénticos a la mezcla de aire y combustible introducido en el cilindro; la transformación es totalmente irreversible.

Sin embargo, para poder considerar diagramas teóricos y deducir los rendimientos correspondientes, el agente motor puede asimilarse a un gas perfecto que describe reversiblemente una serie de ciclos idénticos. Esto puede justificarse en parte por el hecho de que los gases que se queman y los que resultan de la combustión están diluidos en un volumen de aire muy superior al volumen propio (unas cinco veces mayor).

Existen muchos tipos de máquinas de combustión interna que difieren entre sí por el combustible utilizado, por las condiciones de la combustión y por el número de carreras del pistón en el curso de un período del motor. Los más extendidos son de movimiento alternativo, pero existen también de movimiento rotativo o *turbinas de gas*, de las que trataremos al final de este capítulo.

Su principal inconveniente estriba en que los combustibles utilizados, gaseosos o líquidos, son mucho más caros que el carbón. Entre los combustibles gaseosos podemos citar el gas del alumbrado, los gases pobres suministrados por los gasógenos y los gases de los altos hornos. Los combustibles líquidos se pulverizan en finísimas gotas antes de su combustión, siendo los más importantes los productos ligeros y pesados procedentes de la destilación del petróleo.

Por las condiciones en que se realiza la combustión existen dos tipos principales de motores de combustión interna: 1.º, los *motores de ignición por chispa* o *motores de explosión*, donde la combustión provocada por una

chispa eléctrica es casi instantánea, los cuales utilizan combustibles gaseosos y combustibles líquidos muy volátiles, como la gasolina; y 2.º, los *motores de ignición por compresión o motores Diesel*, donde la combustión se realiza progresivamente a presión prácticamente constante en virtud de la alta temperatura existente cuando se inyecta el combustible; utilizan combustibles líquidos menos volátiles, como el gas-oil. Estudiemos a continuación los fundamentos termodinámicos de cada uno de estos motores.

16.2. Motores de explosión: ciclo de Otto.—El motor de explosión más utilizado es el *motor de cuatro tiempos*, cuyas partes esenciales son: un cilindro provisto de un émbolo, una *válvula de admisión* para la entrada

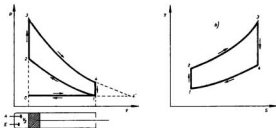


Fig. 16.1.—Ciclo de Otto: a) En diagrama pV ; b) en diagrama TS

de la mezcla de gasolina y aire procedente del carburador, una bujía para el encendido de la mezcla y una *válvula de escape* para la expulsión de los productos de la combustión.

El comportamiento termodinámico de este motor de explosión puede aproximarse mediante un ciclo ideal realizado por un gas perfecto propuesto por Beau de Rochas en 1862 y usado por vez primera por Otto en 1877 (*ciclo de Otto*). Consta de los siguientes procesos, que en la figura 16.1 están representados en diagramas pV y TS .

1.º *Admisión de los gases 0-1.*—Se abre la válvula de admisión, *A*, y el émbolo, desplazándose hacia afuera, aspira durante su carrera la mezcla combustible a la presión atmosférica.

2.º *Compresión adiabática 1-2.*—Cerrada la válvula de admisión, el émbolo retrocede y comprime adiabáticamente la mezcla, que queda encerrada en la recámara.

3.º *Aumento de presión y temperatura a volumen constante 2-3.*—Por acción de la chispa que salta entre los polos de la bujía se produce una explosión que en el ciclo ideal que estamos considerando se supone instantánea y a volumen constante. La mezcla se comporta como un gas perfecto que experimenta un aumento brusco de presión y de temperatura a volumen constante.

4.º *Expansión de los gases 3-4.*—Debido a la gran presión producida los gases se expansionan adiabáticamente y el émbolo recorre una carrera completa.

5.º *Disminución de presión y temperatura a volumen constante 4-1.*—Al final de la carrera del émbolo se abre la válvula de escape, con lo cual desciende bruscamente la presión y la temperatura de la mezcla. En el caso ideal este proceso se realiza a volumen constante y la presión final es la atmosférica.

6.º *Expulsión de los gases 1-0.*—El émbolo retrocede y expulsa los gases quemados por la válvula de escape a la presión atmosférica.

Estos seis procesos se realizan con cuatro carreras completas del pistón, y por ello este ciclo se denomina también de *cuatro tiempos*. Como los procesos 0-1 y 1-0 son iguales y de sentido contrario, podemos considerar que el único proceso en que se realiza trabajo positivo es el 3-4. Durante los otros procesos el movimiento del pistón viene asegurado por la inercia de un volante de gran masa; a fin de mejorar el rendimiento se acoplan sobre un mismo árbol varios cilindros, cuyos émbolos estén defasados cada uno con respecto a los otros.

La expansión de los gases podría prolongarse hasta alcanzar la presión atmosférica (punto 4'), pero no es conveniente porque se necesitarían cilindros muy alargados y además el gas se enfriaría mucho.

El cálculo del rendimiento del ciclo ideal de Otto puede hacerse del siguiente modo, suponiendo que el fluido activo es un gas perfecto, de masa constante y cuyas capacidades caloríficas C_p a presión constante y C_v a volumen constante no se modifican en el curso del ciclo. Se admite igualmente que el proceso de combustión es equivalente a una transmisión de calor.

El fluido absorbe calor a volumen constante en el proceso 2-3, es decir, según el primer principio de la termodinámica, por ser el trabajo nulo:

$$Q_{2,3} = u_3 - u_2 = C_v (T_3 - T_2)$$

Igualmente en el proceso 4-1 el fluido cede a volumen constante una cantidad de calor (considerada positiva):

$$Q_{4,1} = u_4 - u_1 = C_v (T_4 - T_1)$$

El rendimiento térmico es por tanto:

$$\eta = 1 - \frac{Q_{4,1}}{Q_{2,3}} = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2} \quad [16.1]$$

Por otra parte, en los procesos adiabáticos 1-2 y 3-4 se verifican las ecuaciones:

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1} \quad ; \quad T_3 V_3^{\gamma-1} = T_4 V_4^{\gamma-1}$$

Como $V_1 = V_4$ y $V_2 = V_3$ resulta ser:

$$\frac{T_4}{T_1} = \frac{T_2}{T_3} \quad ; \quad 1 - \frac{T_4}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_3} \quad ; \quad \frac{T_1}{T_2} = \frac{T_3 - T_4}{T_3 - T_2}$$

que sustituida en [16.1] da para el rendimiento el valor:

$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2} = 1 - \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1} = 1 - \frac{1}{r^{\gamma-1}} \quad [16.2]$$

en donde $r = V_1/V_2$ se denomina *grado de compresión de la mezcla*. Obsérvese que el rendimiento del ciclo resulta ser independiente de las temperaturas extremas y es función exclusiva del grado de compresión y del coeficiente γ . Si el gas hubiera recorrido un ciclo reversible de Carnot entre las mismas temperaturas extremas el rendimiento hubiera sido:

$$\eta_c = 1 - (T_1/T_2)$$

ya que T_2 es la temperatura más alta a que está sometida la mezcla. El rendimiento del ciclo de Otto es aproximadamente la mitad del ciclo correspondiente de Carnot. Existe un límite, por encima del cual en los motores reales de gasolina no puede elevarse el grado de compresión, r , y es que la mezcla de combustible y aire explota prematuramente, antes de que salte la chispa, con el consiguiente perjuicio para la máquina (en los primeros automóviles r era del orden de 4 a 5). Utilizando *sustancias antidetonantes*, como el plomo-tetraetilo, se consigue aumentar la relación de compresión hasta 8 ó 10 y con ello mejorar el rendimiento (*). En los motores de aviación se alcanzan grados de compresión muy elevados, no sólo por usar mejor combustible, sino también porque su marcha es muy regular, no teniendo las variaciones de potencia que las pendenientes y las detenciones frecuentes originan en un motor de automóvil. En estos casos la detonación se presenta con mayor facilidad, y para evitarla los motoristas disminuyen el exceso de aire y utilizan una mezcla más rica.

En realidad, el rendimiento de un motor de gasolina disminuye por varias razones: a) La combustión de los gases no es completa y siempre aparece óxido de carbono entre los productos expulsados; b) debido al

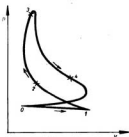


Fig. 16.2.—Ciclo real de Otto

(*) La calidad antidetonante de una gasolina se determina comparándola con una mezcla de diferentes proporciones de heptano e isooctano. El primero es el más detonante de los hidrocarburos conocidos y se le cifra el número de octano (antidetonante) cero; el segundo es el más refractario a la detonación y se le da el número de octano cien. Según la proporción de la mezcla así será el número de octano de la gasolina. Por ejemplo, si una gasolina posee las mismas características detonantes que una mezcla en volumen de 86 partes de isooctano y 14 de heptano, su número de octano será 86.

intercambio de calor entre los gases y las paredes hay que refrigerar el cilindro, pues de no ser así se quemarían los aceites lubricantes, y en consecuencia, las líneas de compresión 1-2 y expansión 3-4 no son adiabáticas; b) la combustión 2-3 no es instantánea y se verifica con un pequeño aumento de volumen. Esto último se corrige ligeramente con el llamado *avance de encendido*, que consiste en provocar la explosión un poco antes que el pistón haya realizado completamente el tiempo 1-2. El diagrama real de un ciclo de Otto se aproxima más a la forma esquematizada en la figura 16.2.

Los llamados *ciclos con dos tiempos* (motocicletas, motores *fuera borda*, etcétera) se diferencian del ciclo de Otto por la ausencia de las operaciones 0-1 y 1-0. El proceso total se realiza en dos carreras del émbolo. La compresión y la expansión que encuadran la combustión subsisten, pero la mezcla no se aspira por el émbolo, sino que se impulsa dentro del cilindro por medio de una bomba al final de cada expansión.

16.3. Motores de ignición por compresión: ciclo de Diesel.—Ya vimos en la sección anterior cómo el rendimiento de un ciclo de Otto venía limitado por la relación de compresión a la cual se inicia la detonación. Podé-

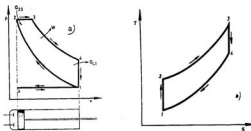


Fig. 16.3.—Ciclo de Diesel: a) Diagrama pV ; b) diagrama TS

mos utilizar una relación de compresión más elevada (de 15 a 17) si en lugar de comprimir una mezcla combustible se comprime solamente aire y el combustible (comprimido aparte) se introduce cuando se ha completado la compresión. De este modo la explosión viene sustituida por una combustión progresiva a presión constante y se pueden realizar fuertes compresiones. Este es el fundamento de los motores de Diesel, que en condiciones ideales, suponiendo que el fluido activo fuera un gas perfecto, desarrollaría el ciclo representado en la figura 16.3 en diagramas pV y TS .

En los motores Diesel no hay carburador que prepare la mezcla ni sistema de encendido que la inflame: el motor aspira aire puro (0-1) por la válvula de admisión a la presión atmosférica y lo comprime adiabáticamente (1-2) hasta una presión de 40 a 50 atmósferas, elevando su tempe-

ratura a unos 600° C, suficiente para que al inyectarle combustible (gas-oil) éste se inflame espontáneamente en un proceso a presión constante (2-3), a pesar del movimiento de avance del émbolo. Para que el gas-oil entre en el cilindro es necesario que a su vez se introduzca a muy elevada presión (70 atmósferas) en forma de pequeñas gotitas, lo cual se consigue mediante una bomba y un equipo inyector. Cuando el émbolo ha alcanzado aproximadamente la décima parte de su recorrido cesa automáticamente la llegada de combustible y el gas se expande adiabáticamente (3-4). Cuando el émbolo llega al final de su carrera se abre la válvula de escape y la presión vuelve a ser la atmosférica (4-1). Por último se verifica la expulsión de los gases de la combustión (1-0) y comienza el ciclo siguiente.

Haciendo las mismas hipótesis que en la sección anterior podemos calcular el rendimiento del ciclo de Diesel del siguiente modo:

En el proceso 2-3 se absorbe una cantidad de calor a presión constante que vale:

$$Q_{2,3} = C_p (T_3 - T_2)$$

y en el proceso 4-1 se cede a volumen constante (positivo) el calor:

$$Q_{4,1} = C_v (T_4 - T_1)$$

Por tanto, el rendimiento será:

$$\eta = 1 - \frac{Q_{4,1}}{Q_{2,3}} = 1 - \frac{T_4 - T_1}{\gamma(T_3 - T_2)} = 1 - \frac{T_1}{\gamma T_2} \left[\frac{(T_4/T_1) - 1}{(T_3/T_2) - 1} \right] \quad [16.3]$$

Por otra parte, entre las temperaturas y volúmenes de los puntos extremos del ciclo se cumple:

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1} \quad ; \quad T_3 V_3^{\gamma-1} = T_4 V_4^{\gamma-1} \quad ; \quad \frac{T_3}{T_2} = \frac{V_2}{V_3} = r_0 \quad ; \quad V_1 = V_4$$

de donde puede demostrarse fácilmente que:

$$\frac{T_4}{T_1} = \frac{T_2}{T_3} \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_3}{V_2} \right)^{\gamma}$$

y sustituyendo en [16.3] resulta:

$$\eta = 1 - \frac{1}{\gamma} \frac{T_1}{T_2} \left[\frac{(V_3/V_2)^{\gamma} - 1}{(V_3/V_2) - 1} \right] \quad [16.4]$$

que con la notación $r = V_1/V_2$ y $r_0 = V_3/V_2$ toma la forma:

$$\eta = 1 - \frac{1}{r^{\gamma-1}} \left[\frac{r_0^{\gamma} - 1}{\gamma(r_0 - 1)} \right]$$

es decir, el rendimiento depende de la relación de compresión r y de la relación de combustión r_c , entre el volumen de la mezcla al cesar la entrada de combustible y el volumen de la recámara.

Obsérvese que esta expresión difiere de la correspondiente al ciclo de Otto en el factor interior al corchete, factor que siempre es mayor que la unidad por ser siempre $r_c \gg 1$. Por tanto, para una relación de compresión determinada r , el ciclo de Otto es siempre de mayor rendimiento que el Diesel. Cuando r_c tiende al valor 1 ($v_3 \rightarrow v_2$) el rendimiento tiende al límite $1 - (T_1/T_2)$.

El mismo resultado se alcanza comparando gráficamente un ciclo de Otto y otro de Diesel con el mismo grado de compresión e igual absorción calorífica por kilogramo de combustible. En efecto, como puede verse en

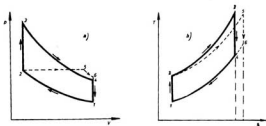


Fig. 16.4.—Comparación de los ciclos de Otto y Diesel para la misma relación de compresión.

la figura 16.4, si ambos ciclos tienen la misma relación de compresión el proceso 1-2 de compresión es el mismo para ambos ciclos. Por poseer ambos la misma absorción calorífica se cumple la relación:

$$C_p (T_3 - T_2) = C_p (T_5 - T_2)$$

Otto

Diesel

Por ser $C_p > C_v$, ha de ser $T_3 - T_2 > T_5 - T_2$, o sea $T_3 > T_5$. Ahora bien, como la absorción de calor es igual en ambos ciclos, las áreas bajo las curvas 2-3 (Otto) y 2-5 (Diesel) en el diagrama TS son iguales. Por tanto, como $T_3 > T_5$, ha de ser $S_3 > S_5$. Como el volumen inicial es el mismo en ambos ciclos, los procesos 6-1 (Diesel) y 4-1 (Otto) que son isocóricos se superponen en parte de su recorrido, y por tanto, el calor cedido en el ciclo de Diesel (área comprendida bajo la curva 6-1 en el diagrama TS) es mayor que el cedido en el ciclo de Otto (área comprendida bajo la curva 4-1). Como la absorción de calor ha sido la misma, el rendimiento del ciclo de Otto será lógicamente superior. En realidad, esto viene superado por la mayor relación de compresión, que puede alcanzar valores de 14 a 17.

El diagrama real de un motor Diesel (fig. 16.5) difiere notablemente del teórico porque la combustión no se efectúa nunca a presión constante (siempre hay un ligero aumento al principio), así como tampoco el proceso 4-1 se realiza exactamente a volumen constante. Además, influyen las mismas causas que citábamos en los motores de explosión, tales como combustión incompleta, acción de las paredes, etc.

Los motores Diesel son cada vez más empleados por su gran rendimiento y consumir combustibles más económicos que los motores de explosión. Tienen el inconveniente de su mayor precio de coste, peso y volumen, por la complicación que suponen el compresor y el dispositivo de inyección. Estos motores están sujetos también a los inconvenientes de la detonación de los combustibles, pero por una razón distinta a los de Otto. En efecto, si el gas-oil no se inflama en el mismo instante de ser inyectado en el cilindro, se acumula de tal modo que al producirse la combustión ésta es demasiado rápida y va acompañada de un incremento de presión que da lugar a una detonación audible. Por ello, para evitar la detonación, hay que reducir el retraso a la ignición utilizando combustibles de inflamabilidad elevada (*).

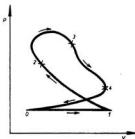


Fig. 16.5.—Diagrama real de un ciclo Diesel.

16.4. Motores semi Diesel.—Existe un tipo de motores cuya estructura es intermedia a la que corresponde a los motores Otto y Diesel. Son los llamados *motores semi Diesel*, cuyo fundamento es el siguiente:

Se comprime el aire puro a unas 10 atmósferas y se inyecta el combustible. Como la temperatura alcanzada en esta compresión es insuficiente para provocar la combustión, se dispone de una superficie incandescente, que puede ser simplemente una bujía eléctrica, o simplemente se deja una pequeña porción del cilindro sin refrigerar, la cual se calienta desde el exterior para la puesta en marcha; después la combustión la mantiene al rojo vivo. En estas condiciones la combustión se hace al principio como una explosión, igual que en el motor de Otto, y luego se realiza de forma progresiva como en el motor de Diesel.

(*) Esta inflamabilidad se designa mediante el número de cetano. El cetano ($C_{21}H_{44}$) posee una inflamabilidad perfecta y se designa con el número de cetano 100. El metilnaftaleno ($C_{10}H_{18}$) tiene una inflamabilidad prácticamente nula y un número de cetano cero. Un combustible que posea el mismo retraso a la ignición, determinado por ensayo, que una mezcla del 80 % de cetano y el 40 % de metilnaftaleno en volumen tendrá un número de cetano igual a 60. Por regla general los hidrocarburos con números de cetano elevados poseen números de cetano bajos. Por esta razón las parafinas normales constituyen los mejores combustibles para las máquinas de ignición por compresión, mientras que los hidrocarburos aromáticos son los peores.

En la figura 16.6 vienen representados en diagramas pV y TS el ciclo semi Diesel o ciclo dual para un gas perfecto. La compresión 1-2 y la expansión 4-5 son adiabáticas; la combustión se realiza en parte a volumen

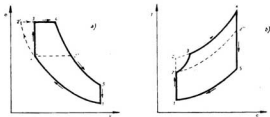


Fig. 16.6.—Ciclo semi Diesel: a) Diagrama pV ; b) diagrama TS

constante (2-3) y en parte a presión constante (3-4) y la vuelta al estado inicial tiene lugar isostéricamente. Su rendimiento no llega a ser el del ciclo de Otto, $122'3451$, pero es mayor que el de Diesel, $122'51$.

16.5. Turbinas de combustión interna.—Las turbinas de combustión interna representan, respecto a las turbinas de vapor, el mismo papel que los motores de Otto y Diesel respecto a las máquinas de vapor de movimiento alternativo. La combustión se realiza en el interior de la máquina, y según las condiciones en que se verifica distinguiremos turbinas de explosión y turbinas de combustión. Frente a las turbinas de vapor tienen la gran ventaja de funcionar independientemente del suministro de agua, lo que las hace muy ventajosas para la propulsión de aviones, ferrocarriles, buques, etcétera.

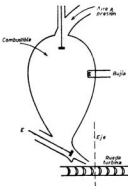


Fig. 16.7.—Turbina de explosión

a) *Turbinas de explosión.*—Están formadas fundamentalmente por un compresor, una o más cámaras de combustión y la turbina propiamente dicha (fig. 16.7). El compresor carga sucesivamente con aire las cámaras, estando controlado el orden por el mecanismo de la válvula de admisión. Cuando una cámara está cargada se cierra la válvula de admisión y se introduce el combustible, que arde con explosión por la acción de una chispa, produciendo un incremento brusco de presión; se abre

entonces la válvula de escape, *E*, y los gases salen a gran velocidad, actuando directamente sobre los álabes de la turbina. La presión disminuye, y cuando alcanza la atmosférica se cierra la válvula de escape y se abre la de admisión, llenándose la cámara nuevamente de aire. Se suelen disponer varias cámaras en una circunferencia concéntrica con el eje de la turbina, y el funcionamiento de las válvulas se dispone de modo que se descarguen sucesivamente, sometiendo la rueda a una serie de impulsos que provocan su movimiento.

El ciclo termodinámico ideal de estas máquinas funcionando con un gas perfecto es como el de Otto a expansión completa (fig. 16.1, *a*, línea de puntos).

b) *Turbina de combustión*.—Funcionan según un ciclo de Diesel con expansión completa (fig. 16.8) o *ciclo de Brayton*.

El aire aspirado a la presión atmosférica es comprimido en el compresor, *C*, elevando su temperatura, y conducido a la cámara de combustión, *D*,

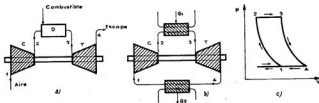


Fig. 16.8.—a) Esquema de una turbina de combustión; b) ciclo ideal recorrido por un gas perfecto; c) ciclo de Diesel, con expansión completa (ciclo de Brayton).

donde se inyecta el combustible, que arde en forma continua y suave. Los productos calientes de la combustión se expansionan contra los álabes de la turbina, desarrollando un trabajo útil, y salen a la atmósfera a través del escape. A veces los gases expansionados en la turbina, todavía calientes, se aprovechan para producir vapor de agua en una caldera que se utiliza en una turbina de vapor. Si los gases de escape se hacen llegar a una tobera de descarga la turbina de gas se convierte en una *máquina de chorro* («jet»). La turbina se aprovecha también, una vez en marcha, para accionar el compresor.

El rendimiento térmico de una turbina de gas vendrá dado por el cociente entre el trabajo neto realizado y el calor de combustión del combustible consumido. Para su cálculo podemos imaginar un ciclo (fig. 16.8, *b*) recorrido por un gas perfecto y en el cual la cámara de combustión viene sustituida por un cambiador de calor, donde el gas recibe, de un recipiente externo y a presión constante, una cantidad de calor igual al calor de combustión, Q_1 . De igual modo, los gases expulsados pasan por otro cambiador, donde ceden a presión constante el calor necesario, Q_2 , para volver a las condiciones iniciales. En diagrama pV resulta así el llamado ciclo de Brayton de la figura 16.8, *c*.

En el caso ideal la compresión 1-2 y la expansión 3-4 son isentrópicas; los procesos 2-3 y 4-1 se realizan a presión constante; por tanto, suponiendo que C_p permanezca constante en todo el ciclo:

$$W = Q_1 - Q_2 = C_p (T_3 - T_2) - C_p (T_4 - T_1)$$

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2}$$

Llamando r_p a la relación de presiones $p_2/p_1 = p_3/p_4$ y recordando la relación «Tp» para una transformación isentrópica, tenemos:

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{(\gamma-1)/\gamma} = r_p^{(\gamma-1)/\gamma} \quad ; \quad \frac{T_3}{T_4} = \left(\frac{p_3}{p_4} \right)^{(\gamma-1)/\gamma} = r_p^{(\gamma-1)/\gamma}$$

y por tanto:

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{T_3}{T_4} \quad ; \quad \frac{T_4 - T_1}{T_1} = \frac{T_3 - T_2}{T_2}$$

Por consiguiente:

$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2} = 1 - \frac{1}{r_p^{(\gamma-1)/\gamma}}$$

que nos dice que el rendimiento de una turbina de gas ideal depende exclusivamente de la relación entre las presiones a la salida y a la entrada del compresor.

16.6. Generador magnetohidrodinámico.—En los generadores eléctricos convencionales los conductores de cobre cortan las líneas de un campo magnético y se produce por inducción una corriente eléctrica. Este efecto tiene lugar también cuando un fluido buen conductor de la electricidad fluye a través de un campo magnético variable: *generador magnetohidrodinámico (MHD)*. Aunque pueden utilizarse metales líquidos, como el mercurio, los gases ionizados o plasmas son mucho más prácticos en la conversión de energía interna en electricidad. Los generadores MHD existentes utilizan gases sembrados con elementos fácilmente ionizables, tales como cesio o potasio, para formar el plasma. En el futuro se utilizarán seguramente plasmas mucho más energéticos producidos como resultado de reacciones de fusión controladas. El gas se presuriza, se calienta de 1.500 a 2.500° C en el interior de un reactor nuclear y se acelera a través de una tobera. Los gases ionizados a velocidad elevada (del orden de 10⁶ m/s.) son conducidos a través de un campo magnético y se desarrolla una fuerza electromotriz perpendicular al campo magnético que puede utilizarse situando un par de electrodos. El gas se expande y se enfría adiabáticamente, iniciando de nuevo el ciclo a través del compresor (*ciclo de Brayton*). El rendimiento de un generador MHD se mide por el cociente entre la energía eléctrica producida y la entalpía h_1 del gas ionizado.

$$\eta = \frac{VI\tau}{h_1} = \frac{h_1 - h_2}{h_1}$$

siendo h_2 la entalpía del gas a la salida del generador. En la figura 16.9 se indica: en a) el esquema de un generador MHD a ciclo cerrado, y en b) el diagrama TS correspondiente, según un ciclo ideal de Brayton.

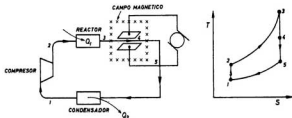


Fig. 16.9.—a) Generador MHD; b) Ciclo seguido por el plasma

EJERCICIOS

1. ¿Cuál es el rendimiento de una máquina de explosión que funciona según un ciclo de Otto si la relación de compresión es 8'5 y el agente motor se asimila a un gas perfecto diatómico? ¿Y si funcionara con gas helio?
2. Un motor de explosión del tipo Otto posee un rendimiento mecánico de 0'5 y una potencia útil de 25 CV.; la relación de compresión es 7'5 y $\gamma = 1'4$. Calcúlese la potencia calorífica del combustible utilizado si se consumen 10 kg. por hora.
3. Dos ciclos Otto y Diesel poseen la misma relación de compresión, $r = 7'5$. En el Diesel el volumen al iniciarse la expansión isobárica es la mitad del que posee al final de la misma. ¿Qué relación existe entre ambos rendimientos?
4. Una máquina de explosión (Otto) recibe la misma cantidad de calor que otra Diesel. La relación de compresión de ésta es superior a la de Otto, pero la potencia máxima alcanzada en ambas es idéntica. Si los volúmenes iniciales son iguales en ambas, dedúzcase por un método gráfico cuál es la de mayor rendimiento.
5. En un ciclo Diesel (fig. 16.3) las temperaturas T_1 y T_2 permanecen fijas. Determinar las temperaturas T_3 y T_4 que hacen máximo el trabajo realizado por ciclo. [R. $T_3 = T_4 = (T_1 \cdot T_2)^{1/(\gamma-1)}$]
6. Representar en un gráfico el rendimiento η de un ciclo de Otto en función de r según la fórmula [16.2]. ¿Cómo influye el coeficiente γ ?
7. Un mol de un gas ideal monoatómico recorre en una máquina el ciclo de coordenadas A (1 atm., 1 lt.), B (10 atm., 1 lt.), C (10 atm., 2 lt.). Calcular el rendimiento del ciclo. (R. $\eta = 11'6$ %.)
8. Si la expansión isentrópica 3-4 de un ciclo de Otto (fig. 16.1) pudiera prolongarse hasta alcanzar la presión atmosférica, ¿en qué sentido se modificaría el rendimiento de la máquina? Dibujar los correspondientes diagramas pV y TS.
9. Un ciclo de Otto con aire standard posee una relación de compresión $r = 8$. Si el aire se aspira a la presión atmosférica normal y temperatura de 20° C, determinar los valores de presión y temperatura del punto 2 del ciclo (fig. 16.1), así como su rendimiento. Tómese para γ el valor 1'4. (R. $p_2 = 18'3$ atm., $t_2 = 400^\circ$ C, $\eta = 56'5$ %.)

17.1. Introducción. — Las máquinas frigoríficas tienen por objeto transportar de un modo cíclico calor del cuerpo que se refrigera (fuente fría a temperatura T_2) a otro cuerpo a temperatura más elevada (fuente caliente a temperatura T_1). La disminución de entropía que esto supone viene compensada por la transformación de trabajo en calor (máquinas de compresor) o por el transporte de calor desde una fuente auxiliar a la temperatura $T_2 > T_1$ hasta T_1 (máquinas de absorción). La refrigeración es de importancia en la preservación de alimentos, acondicionamiento del

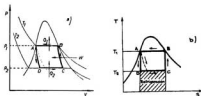


Fig. 17.1.—Ciclo de Carnot en una región de dos fases, funcionando en sentido inverso: a) Diagrama de Clapeyron; b) diagrama entrópico.

aire y operaciones de ingeniería química donde se requieren bajas temperaturas para el control de reacciones, condensación de vapores o cristalización de sólidos.

17.2. Refrigeración por compresión. — Las máquinas de compresor que consumen trabajo mecánico funcionan idealmente de tal modo que el fluido activo describe un ciclo de Carnot en sentido inverso al que siempre hemos considerado hasta ahora, o sea en sentido contrario al de las agujas de un reloj (fig. 17.1). A expensas de un trabajo W se extrae de la fuente fría el calor Q_2 y se cede a la fuente caliente el calor Q_1 . Las cuatro etapas del ciclo pueden seguirse con la misma notación en el esquema de la figura 17.2, que representa las partes fundamentales de una máquina frigorífica:

Un *compresor* movido por un motor aumenta la presión del fluido de p_2 a p_1 (CB) y lo envía a un *condensador*, refrigerado por agua fría, donde se liquida (BA) cediendo el calor Q_1 . Precisamente el agua fría del condensador juega el papel de foco caliente de la máquina. Circula en contracorriente con el gas que viene del compresor y absorbe el calor Q_1 , aumen-

tando de temperatura. El líquido enfriado se expande entonces en una *válvula difusora (AD)*, disminuyendo su presión y su temperatura, con lo cual se vaporiza parcialmente y llega en estas condiciones al *evaporador*, donde se incrementa el título del vapor (*DC*) a presión constante, absorbiendo el calor Q_2 . Este calor es absorbido del recinto a enfriar o de una disolución de cloruro sódico (salmuera) que circula en contracorriente con el vapor a una temperatura $T_1 > T_2$. Esta sustancia puede enfriarse hasta -15°C sin congelar y juega el papel de la fuente fría. La salmuera así refrigerada rodea barras de hielo o circula por conducciones apropiadas para la refrigeración. Por otra parte, el gas evaporado vuelve al compresor y se inicia el nuevo ciclo.

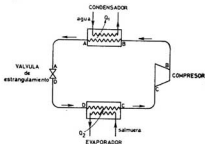


Fig. 17.2.—Esquema del funcionamiento de una máquina frigorífica de compresión.

La expansión *AD* podría realizarse sobre el pistón de un cilindro, obteniéndose un trabajo mecánico positivo que se utilizaría para realizar una parte del trabajo de compresión de la etapa *CB*, pero el ahorro que ello supondría viene compensado por el mayor coste y complejidad del aparato. Por ello se realiza la expansión en una válvula difusora, según un proceso de estrangulamiento, que realmente es irreversible e isoentálpico del tipo Joule-Kelvin, que estudiamos en la sección 14.2. En la figura 17.1, hemos representado este proceso irreversible mediante una línea de puntos. Naturalmente, el fluido que describe el ciclo ha de ser fácilmente liquidable por compresión, o sea su temperatura crítica ha de ser superior a la temperatura ordinaria. El compresor es accionado por un motor eléctrico que se controla con un interruptor termostático que abre y cierra el circuito, manteniendo la temperatura al valor que se desea.

En virtud del primer principio de la termodinámica el calor cedido al foco caliente es igual a la suma del tomado al foco frío más el trabajo aportado al ciclo, o sea:

$$W + Q_2 = Q_1 \quad [17.1]$$

y en virtud del segundo principio, si los focos están a temperatura constante y recorremos un ciclo de Carnot a la inversa se verificará:

$$Q_1/T_1 = Q_2/T_2 \quad [17.2]$$

De las ecuaciones anteriores resulta que el trabajo mínimo (reversible) para sustraer el calor Q_2 del foco frío viene dado por:

$$W = Q_1 - Q_2 = Q_2 \frac{T_1}{T_2} - Q_2 = Q_2 \frac{T_1 - T_2}{T_2} \quad [17.3]$$

que, como vemos, tiende a infinito cuando $T_2 \rightarrow 0$ (*inaccesibilidad del cero absoluto*). Llamaremos *rendimiento* de una máquina frigorífica a la relación que existe entre el calor absorbido del foco frío y el trabajo suministrado en valor absoluto:

$$\eta = \frac{Q_2}{W} = \frac{T_2}{T_1 - T_2} \quad [17.4]$$

Como generalmente $T_2 > (T_1 - T_2)$, el rendimiento así definido es superior a la unidad. Para evitar esta aparente paradoja, η se suele llamar *efecto frigorífico* o *coeficiente de amplificación frigorífica* (*).

En el diagrama entrópico de la figura 17.1 el rendimiento representa el cociente entre el área rayada y el área ABCDA.

Una buena máquina frigorífica es aquella capaz de extraer una gran cantidad de calor del foco frío a expensas de una pequeña energía exterior.

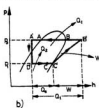
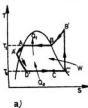


Fig. 17.3.—Ciclo de refrigeración por compresión: a) En diagrama TS; b) en diagrama presión-entalpía.

Se suele decir que se ha suministrado una *frigoría* al cuerpo frío cuando se le ha extraído una kilocaloría.

En un refrigerador doméstico, T_1 es la temperatura ambiente y T_2 suele ser algo inferior al punto de fusión del hielo. Si $T_1 = 297^\circ\text{K}$ y $T_2 = 270^\circ\text{K}$ resulta $\eta = 270/27 = 10$. La absorción de 10 watt de calor del foco frío se realizaría a expensas de 1 watt de trabajo externo. En cambio,

si se trata de absorber calor de fuentes muy frías la eficiencia es muy pequeña. Por ejemplo, si $T_1 = 300^\circ\text{K}$ y $T_2 = 1^\circ\text{K}$, $\eta \approx 1/300$ y extraer 10 watt de calor costaría 3 Kwatt de trabajo externo. Ello explica las graves dificultades de obtener temperaturas próximas al cero absoluto.

Así como el ciclo de Carnot suministra el trabajo máximo que puede obtenerse por transformación del calor en una máquina térmica, igualmente se requerirá un *mínimo* de trabajo para realizar la operación inversa en un refrigerador. Por ello, η tendrá el valor máximo en una máquina refrigeradora reversible. Todos los refrigeradores reversibles que operen entre las mismas temperaturas tendrán el mismo valor de η .

En la práctica los ciclos de refrigeración discrepan del ciclo de Carnot en dos aspectos fundamentales. En primer lugar, la compresión se verifica normalmente en la región de sobrecalentamiento (fig. 17.3, C'B'), pues resulta prácticamente imposible que la evaporación cese en el punto C del

(*) Aunque el trabajo realizado sobre un sistema es convencionalmente negativo, en este caso prescindiremos del signo.

ciclo de Carnot. Además, la presencia de fase líquida en el compresor crearía problemas de corrosión. Por otra parte, el líquido condensado se somete a un subenfriamiento (etapa $A A'$) antes de expandirse (a entalpía constante) en la válvula de estrangulamiento. Ambos efectos, como se ve en el diagrama pH de la figura 17.3, *b*, incrementan el efecto refrigerador, pues en definitiva aumentan el calor (variación de entalpía entre C' y D) absorbido en el evaporador.

Puede conseguirse un mejor rendimiento utilizando un dispositivo de compresión de doble etapa. El líquido procedente del condensador se expande parcialmente en una primera válvula (fig. 17.4) y el vapor resul-

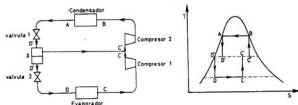


Fig. 17.4.—Refrigeración de doble etapa con su diagrama TS

tante de la expansión pasa directamente al compresor de la segunda etapa.

El líquido de la cámara X se expande en una segunda válvula hasta la presión final y pasa al evaporador en la forma usual. Este mecanismo requiere menos trabajo, ya que el vapor que pasa directamente a la segunda etapa de compresión sólo necesita ser comprimido en una parte del intervalo de presión del ciclo.

17.3. Termobombas. — En las máquinas frigoríficas estudiadas en la sección anterior la absorción de la fuente fría tiene por objeto mantener ésta a una temperatura T_2 , inferior a la T_1 , del medio ambiente, sin importar lo que ocurre con las calorías disipadas en el foco caliente. Podemos, sin embargo, imaginar que el funcionamiento de un ciclo frigorífico tiene como fin calentar un sistema a la temperatura T_1 , suministrándole el calor absorbido del medio ambiente a temperatura inferior T_2 . Se trata entonces de un ciclo calorífico y el aparato se denomina *bomba de calor* o *termobomba*.

El funcionamiento de la termobomba es análogo al de la máquina frigorífica. En el evaporador el agua fría de una conducción sustituye la salmuera y se enfría unos grados, cediendo calor al fluido frigorígeno que se evapora. El vapor llega al condensador, donde se licua, cediendo calorías al agua caliente que circula por un sistema de radiadores. El número de calorías Q_1 , cedidas en cada ciclo al foco caliente es superior al absorbido del foco frío, Q_2 , ya que en virtud del primer principio:

$$Q_1 = Q_2 + W$$

siendo W el trabajo del compresor.

Como el interés de la termobomba reside en el calor Q_1 cedido al foco caliente, se llama *rendimiento o coeficiente de ampliación calorífica* al cociente:

$$\eta' = \frac{Q_1}{Q_1 - Q_2} = \frac{T_1}{T_1 - T_2} \quad [17.5]$$

También en este caso el «rendimiento» es mayor que la unidad. Comparando con [17.4] resulta $\eta' = \eta + 1$.

Una instalación de calefacción por medio de termobombas con radiadores dispuestos en paneles en el suelo de una habitación, que actúa en el invierno de foco caliente, puede utilizarse de refrigeración en verano, actuando entonces la habitación de foco frío. Aunque su instalación es más

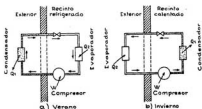


Fig. 17.5. — Calefacción termodinámica: a) Refrigeración; b) calefacción.

costosa que el de sistema de caldera de carbón, parece ser el procedimiento más racional de calefacción y refrigeración y cada vez se extiende más su uso con el nombre de *calefacción termodinámica*. Incluso resulta ventajoso, en lugar de quemar directamente el carbón, aprovechar el calor de su combustión en mover una máquina que realice

el ciclo de una termobomba, todo ello gracias al elevado valor del coeficiente de ampliación calorífica.

En la figura 17.5 se ilustra esquemáticamente una instalación que actúa como refrigeradora en verano y como calefactora en invierno. Durante el verano el evaporador permanece en el recinto refrigerado y se cede calor al exterior, donde se encuentra el condensador. En invierno el aparato calienta la casa, pues el condensador se encuentra en el interior y el aire exterior se enfría bajo la acción del evaporador.

17.4. Refrigeración por absorción.—El trabajo necesario para el funcionamiento de un refrigerador puede reducirse notablemente si el refrigerante fuera llevado a la presión del condensador en forma de líquido y no en forma de gas, ya que el trabajo necesario para comprimir un líquido es muy inferior al requerido para comprimir un gas (véase ejercicio 1). En efecto, recordemos (ciclo de Rankine) que en un proceso isoentrópico este trabajo vale $\int V dp$ entre los límites p_1 y p_2 , siendo V el volumen del fluido que se comprime y p_1 , p_2 las presiones alta y baja, respectivamente, del ciclo. El volumen de una solución que contenga cierta cantidad de gas es una pequeña fracción del volumen de éste a la misma presión y temperatura.

En las máquinas frigoríficas estudiadas anteriormente la diferencia de

presión necesaria para recorrer el ciclo es mantenida mediante un compresor o bomba de tipo rotatorio, accionada por un motor eléctrico. Esto supone la existencia de un sistema mecánico con piezas en movimiento y, por tanto, problemas de vibración, lubricación, ruido, etc. Actualmente existe un tipo de máquinas de refrigeración que carecen de motor y que mantienen la diferencia de presión en el fluido refrigerante, basándose en el hecho de que éste es más soluble en agua fría que en caliente. El primer modelo utilizaba el amoníaco como fluido activo, y en general se llaman *refrigeradores por absorción*.

La figura 17.6 representa el diagrama de flujo para una máquina de este tipo. Como puede verse, el diagrama es similar al de la figura 17.2, excepto que el compresor viene sustituido por una *cámara de absorción*, *A*, una *bomba*, *B*, y un *generador*, *G*. A grandes rasgos el funcionamiento es el siguiente: A la salida del evaporador, el vapor de amoníaco pasa por una cámara de absorción que está a la misma presión que el evaporador y allí entra en contacto con una solución débil de amoníaco y agua, convirtiéndola en una solución concentrada. La temperatura

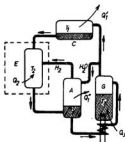


Fig. 17.7.—Diagrama de flujo del refrigerador de absorción electrolux.

se mantiene cerca de la ambiente por medio del agua de refrigeración, con lo que la solubilidad se mantiene alta (el amoníaco es más soluble en frío que en caliente). La solución concentrada de la cámara de absorción es bombeada al generador, que está aproximadamente a igual presión que el condensador, y allí se calienta; el amoníaco se desprende al estado de vapor, pasando al condensador, mientras la solución diluida regresa a la cámara de absorción para repetir el ciclo. Excepto la pequeña cantidad de energía suministrada a la bomba ($\int V dp$), la restante se suministra en forma de calor al generador. Evidentemente, si se dispusiera de un disolvente de densidad infinita, $V = 0$, y el trabajo de bombeo sería nulo.

Otro tipo de refrigerador por absorción es el *electrolux*. La figura 17.7 muestra el diagrama de flujo correspondiente. El amoníaco líquido fluye desde el condensador, *C*, al evaporador, *E*, sin válvula de expansión, ya que en ambos recintos existe la misma presión. El papel de la válvula viene desempeñado por gas hidrógeno que existe en el evaporador a presión suficiente para que el amoníaco disminuya su presión parcial por debajo de la de saturación y pueda evaporarse rápidamente, por ser grande la superficie, pero sin llegar a la ebullición. El calor necesario para la evaporación, Q_2 , es extraído del recinto que desea refrigerar-

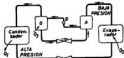


Fig. 17.6.—Diagrama de flujo en una máquina de refrigeración por absorción.

Fig. 17.6.—Diagrama de flujo en una máquina de refrigeración por absorción.

se. La mezcla de hidrógeno y vapor de amoníaco llega a la cámara de absorción, *A* (*absorbedor*), en donde existe una disolución débil de amoníaco y agua. El vapor de amoníaco se disuelve en esta solución, pero no el hidrógeno, que permanece al estado gaseoso y vuelve al evaporador cerrando el ciclo. Por su parte, la disolución concentrada de amoníaco pasa al generador, *G*, y allí se la hace hervir mediante una resistencia eléctrica o una llama de gas, única energía que consume el refrigerador. La mezcla de vapores de amoníaco y agua se dirige al condensador, adonde sólo llegan los primeros, pues el vapor de agua se condensa en el tubo de conducción, regresando al absorbedor y generador. Obsérvese que el ciclo del hidrógeno se reduce al intercambio entre el absorbedor y el evaporador y el ciclo del agua se reduce al absorbedor y generador.

17.5. Licuación de gases por expansión Joule-Kelvin.—En el llamado *método de Linde* el aire seco y libre de anhídrido carbónico (que se solidificaría rápidamente, obstruyendo las canalizaciones) se comprime a unas 200 atmósferas en un compresor de tres o cuatro etapas, después de cada una de las cuales el aire se enfría nuevamente, circulando por unos serpen-

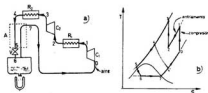


Fig. 17.8.—a) Máquina de Linde para licuar aire; b) diagrama entrópico del proceso Linde.



Fig. 17.9.—Rendimiento de un licuefactor.

tines introducidos en un tanque con agua fría y se le deja finalmente expansionar en una válvula, *V* (válvula de estrangulación, figura 17.8, a). Este aire frío procedente de la estrangulación refluye a través de un cambiador de calor, *A*, enfriando a 200 atmósferas el aire que va llegando a la válvula. La expansión Joule-Kelvin en *V* se realiza, por tanto, a temperaturas cada vez más bajas, hasta que parte del aire se condensa y se recoge en vasos Dewar a la temperatura de -191°C . En la figura 17.8, b, vienen indicados en un diagrama entrópico los procesos seguidos por el aire a lo largo del proceso Linde. El aire se comprime (0—1 y 2—3) y se enfría sucesivamente (1—2 y 3—4—5) y luego se expansiona isoentálpicamente (5—6), licuándose en parte. Si no está suficientemente frío (4) la expansión (4—4') no da aire líquido.

El rendimiento η de un licuefactor en contracorriente con válvula *J-K* se define por la fracción del gas tratado que se licua (fig. 17.9). En estado estacionario el proceso de flujo que tiene lugar puede definirse por la ecuación 14.1. Al no intercambiar calor ni trabajo con los alrededores y ser despreciables los términos de energía cinética y potencial, la ecuación 14.1

se reduce a afirmar que la entalpía del gas a alta presión que entra en el cambiador es igual a la entalpía del gas que emerge, más la entalpía del líquido resultante, o sea para 1 gramo de aire gas: $h_1 = (1 - \eta) h_2 + \eta h_3$, en donde h_1 , h_2 y h_3 son las respectivas entalpías específicas, es decir:

$$\eta = h_3 - h_1 / h_2 - h_3$$

La producción industrial de dióxido de carbono sólido (hielo seco) está basada en un ciclo de gas semejante al descrito al principio de la sec. 17.2. El CO_2 gaseoso a una atmósfera y temperatura ambiente se comprime a unas setenta atmósferas, después de lo cual se enfría en un condensador, donde toma la forma líquida. El CO_2 líquido se expandiona en una válvula de estrangulamiento hasta la presión atmosférica normal, resultando una mezcla de CO_2 sólido y CO_2 vapor. Se separa el sólido y el gas comienza de nuevo el ciclo (figura 17.10).

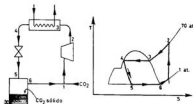


Fig. 17.10.—Producción de hielo seco

Para licuar hidrógeno se le comprime a unas 160 atmósferas y se le enfría, haciéndole pasar por serpentines refrigerados por medio de nitrógeno líquido hasta conseguir que su temperatura sea inferior a -80°C , que es su temperatura de inversión Joule-Kelvin.

El helio es el gas más difícil de licuar, pues su temperatura crítica es de 5.2°K , y para ello se le enfría previamente con nitrógeno líquido y por último se le deja expandir de 40 a 1 atmósferas.

17.6. Licuación por expansión adiabática.—El principio del enfriamiento adiabático de un gas se utiliza en el llamado *método de Claude* para licuar el aire. El aire, a la presión y temperatura ambiente, se comprime isotérmicamente a 40 atmósferas (proceso $a-b$ en figura 17.11) en un compresor, C , refrigerado con agua fría. El compresor lo lanza entonces a un refrigerante, R_1 , donde, gracias al gas más frío que fluye en sentido contrario, se enfría hasta unos 200°K . El aire recorre, pues, la isobara $b-c$, disminuyendo su temperatura y entropía. Una parte del aire entra en una cámara de expansión, donde realiza un trabajo exterior (expansión adiabática o de Claude). Si el trabajo fuera realmente isoentrópico, el proceso termodinámico sería, en el diagrama, $c-c'$, pero, por tratarse de un proceso irreversible, la entropía se incrementa y el punto final es d , en donde todavía permanece al estado gaseoso; este gas frío es el que se utiliza para refrigerar el aire que llega del compresor, y en el proceso de refrigeración su temperatura y entropía vuelven a las condiciones del punto a . El resto del gas que no ha verificado la expansión de Claude pasa a un segundo cambiador de calor, R_2 , donde se enfría a unos 120°K (proceso $c-e$) y luego se deja expandir a través de una válvula de estrangulamiento Joule-Kelvin.

La expansión es isocántalpica (*e-f*), con aumento de entropía; parte del aire (60 por 100) se enfría y se recoge en el fondo de la última cámara de expansión. El gas residual vuelve al segundo canjeador de calor y sirve

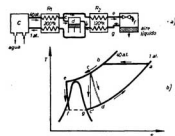


Fig. 17.11.—a) Aparato de Claude para licuar el aire; b) diagrama entrópico del proceso Claude.

para enfriar el aire que procede del aparato. En *d* se une con el aire que viene de la máquina de expansión, cerrándose el ciclo.

Desde el punto de vista estadístico del orden y del desorden es lógico que una expansión adiabática vaya acompañada de una disminución de temperatura. En efecto, en el proceso *c-c'* disminuye la presión y crece el volumen. Como la entropía permanece constante, el desorden también permanece constante. El aumento de desorden que supone el aumento de volumen queda compensado con la disminución de desorden que resulta de un espectro de velocidades más

estrecho, consecuencia lógica de una disminución de temperatura. Este punto de vista lo hemos destacado aquí para entender mejor el fenómeno del enfriamiento magnético, en el que tiene lugar un descenso de temperatura al reducir a cero un campo magnético, porque también en este caso el desorden del sistema permanece constante.

17.7. Refrigeradores termoelectricos.—Cuando una corriente eléctrica continua atraviesa una soldadura de dos metales distintos, aparte del familiar efecto Joule de calentamiento, se observa el desprendimiento (o la absorción) de una cantidad de calor, Q , que es proporcional a la carga que le atraviesa. Al cambiar el sentido de la corriente cambia también el signo de Q . Este fenómeno se conoce con el nombre de *efecto Peltier* y viene a ser el proceso inverso del *efecto termoelectrico*.

Consideremos un circuito simple formado por dos conductores, 1 y 2, con soldaduras en los puntos *M* y *N* (fig. 17.12). Si suponemos que las soldaduras se encuentran a igual temperatura y entre los extremos libres de los conductores, 2, se intercala un generador eléctrico de tal modo que circula por el sistema una corriente, I , se observa, en virtud del efecto Peltier, que en una de las soldaduras se desprende el calor, \dot{q} , por unidad de tiempo y en la otra se produce un enfriamiento al mismo ritmo, \dot{q} . El *coeficiente diferencial de Peltier* de los conductores 1 y 2 es:

$$\pi_{12} = \frac{\dot{q}}{I}$$



Fig. 17.12. — Efecto Peltier.

Si bien los efectos termoelectricos se conocen desde hace mucho tiempo, los únicos instrumentos basados en ellos hasta épocas muy recientes han sido los *páres*, utilizados para la medida de temperaturas, y las *termopilas*, para detectar la energía radiante. La razón fundamental de esta falta de aplicación era el escaso rendimiento termoelectrico de los elementos metá-

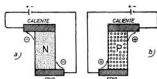


Fig. 17.13.—a) Módulo termoelectrico tipo N; b) tipo P.



Fig. 17.14.—Asociación de módulos tipo N y P como instrumento de refrigeración.

licos utilizados en su construcción, rendimiento que a lo sumo era del 0'6 %.

Recientemente ha resurgido el interés por la termoelectricidad gracias al avance realizado en la física de los semiconductores y a la posibilidad de fabricar aleaciones con propiedades termoelectricas muy superiores a las de los materiales ordinarios.

Una imagen intuitiva para el estudio de los fenómenos termoelectricos puede adquirirse considerando los portadores de la corriente en los materiales metálicos como si formaran parte de un líquido, y en los semiconductores como si fueran un gas. De este modo el efecto Peltier puede concebirse como una «condensación y evaporación» de los portadores eléctricos. En efecto, consideremos dos conexiones metálicas unidas a un material de tipo N (figura 17.13, a).

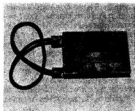


Fig. 17.15.—Bloque de módulos de refrigeración termoelectrica. (Cortesía de la Rue Frigistor, S. A.)

El potencial aplicado hace que los portadores negativos abandonen la conexión metálica en un extremo, fluyan a través del material N y después penetren en el otro conductor metálico. Al dejar la conexión metálica y penetrar en el material N, los electrones pasan del «estado líquido» a un «estado vapor» con absorción de calor (*zona fría*). En el otro terminal los electrones impulsados por el potencial aplicado pasan del «estado vapor» en el semiconductor al «estado líquido» en el metal, y en «la condensación» se libera calor de un modo semejante al calor de condensación de un vapor ordinario (*zona caliente*).

Como en los materiales tipo P (fig. 17.13, b) los efectos de vaporación y condensación son producidos por portadores positivos («agujeros»), el flu-

jo de estos portadores desde el metal hacia el semiconductor da lugar a un enfriamiento y el flujo del semiconductor al metal origina un calentamiento. Por tanto, con las mismas direcciones de corriente, el resultado es justamente el opuesto al del material tipo *N*.

Utilizando un par de semiconductores *P* y *N* conectados entre sí por un conductor metálico en la forma indicada en la figura 17.14 se obtiene una unión caliente y otra fría, como un efecto térmico aditivo que puede utilizarse como instrumento de refrigeración. Lógicamente el efecto se acentúa utilizando varios elementos *P* y *N* asociados alternativamente (fig. 17.15).

17.8. Obtención de temperaturas inferiores a 1° K.—La obtención de temperaturas próximas al cero absoluto se justifica por el gran interés que presenta en esas condiciones el estudio de las propiedades de la materia.

Haciendo hervir el helio a presión reducida pueden alcanzarse temperaturas del orden de 1° K; pero para alcanzar temperaturas inferiores hay que recurrir al llamado *efecto termomagnético*, según el cual se produce

un descenso de temperatura en la desimagnación adiabática de ciertas sales paramagnéticas enfriadas previamente a la temperatura del helio líquido.

En general, al introducir en cualquier sustancia un grado de libertad adicional se produce un incremento en el desorden, es decir, en la entropía. La eliminación de un grado de libertad implica igualmente una reducción en la entropía.

Así, cuando una sustancia paramagnética se sitúa en un campo magnético los iones o átomos que la constituyen se orientan del mismo modo que una aguja imanada. Los momentos magnéticos que eran libres de apuntar

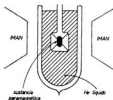


Fig. 17.16.—Obtención de temperaturas inferiores a 1° K.

en cualquier dirección quedan privados de un grado de libertad y su ordenamiento supone una disminución de entropía, siempre que el proceso sea isoterma. Al suprimir la acción del campo magnético estos imanes elementales se desorientan, recuperan un grado de libertad, y si la transformación es isoterma la entropía crece y, por tanto, crece el desorden. Por el contrario, si el proceso es adiabático y reversible, la entropía permanece constante, de tal modo que si el desorden ha crecido por desorientación en la desimagnación es preciso que el desorden ligado a la agitación térmica disminuya: la temperatura disminuye.

En la práctica el proceso no es tan simple. Las vibraciones térmicas impiden la eliminación completa de los grados de libertad asociados con la rotación iónica; sin embargo, cuanto más elevado sea el grado de ordenamiento, más baja será la temperatura final. Las interacciones magnéticas entre los iones pueden despreciarse totalmente.

El método ideado por Debye y Giauque consta de tres etapas (fig. 17.16). En la primera la sal paramagnética elegida (sulfato de gadolinio, alumbre de cromo y potasio, etc.) se enfría a temperaturas próximas a 1° K por medio de helio líquido. En la segunda se le somete a un campo magnético

muy intenso, donde se le imana a temperatura constante; el calor liberado en la imanación se disipa en un baño de helio. En la última etapa se le aísla térmicamente, haciendo el vacío a su alrededor, y entonces se suprime el campo magnético. La energía de desimanación es tomada de la energía térmica de la sustancia y, en consecuencia, se enfría. Así se han conseguido temperaturas del orden de 0'001° K.

La ventaja de las sales paramagnéticas en estos procesos estriba en que los iones magnéticos se encuentran muy separados (por ejemplo, en el alumbre de hierro y amonio, cristalizado con 12 moléculas de agua, hay un ion de Fe aproximadamente por cada 50 átomos distintos) y, por tanto, se reducen los efectos de interacción. No obstante, estos efectos, aunque pequeños (*efecto Stark* y *anomalía Schottky*), afectan los grados de libertad y contribuyen a que las curvas de calores específicos de las sales paramagnéticas adopten la forma de la figura 17.17, a).

Como $C = d'Q/dT = T (dS/dT)$, en ausencia de campo magnético se obtendría por integración gráfica la curva $B = 0$ en el diagrama $S-T$ (fig. 17.17, b). Si se introduce un campo magnético intenso, B , disminuyen los grados de libertad de la sustancia, la región de elevado calor específico, procedente de la interacción iónica, no se presenta y la curva integral correspondiente toma la forma de B . El proceso de imanación isoterma, seguido de la desimanación adiabática, sigue la línea MNP .

Obsérvese que el proceso MNP termina en una región en que dS/dT , y por tanto, el calor específico de la sal paramagnética, es elevado, lo que permite que la baja temperatura perdure el tiempo suficiente para ser utilizable experimentalmente e intercambie esta baja temperatura a otros sólidos puestos en su contacto.

La sal posee forma elipsoidal con objeto de que el campo magnético dirigido a lo largo de un eje de simetría dé lugar a un campo intenso uniforme, y por tanto, a una temperatura final también uniforme.

Para la medida de la temperatura se utiliza la ley de Curie-Weiss:

$$\chi = \frac{Cte}{T + \Delta}$$

en donde χ es la susceptibilidad magnética de la sal (intensidad de imanación/campo magnético). Esta magnitud se mide a partir de su inductancia mutua con un puente especial o un método balístico. La suma $T + \Delta$ representa la temperatura magnética T^* .

Temperaturas más bajas todavía se han conseguido a partir de la *orientación de spines nucleares* y la desimanación adiabática consiguiente. Como los momentos nucleares de *spin* son de un orden de magnitud mil veces

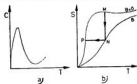


Fig. 17.17.—a) Variación del calor específico de una sal paramagnética con la temperatura. b) Curvas ST para una sal paramagnética en ausencia ($B = 0$) y en presencia de un campo paramagnético. MNP representa el proceso de enfriamiento por desimanación adiabática.

inferior a los *spines* electrónicos (responsables del paramagnetismo) el campo magnético requerido para la saturación es muy superior, y por tanto, la desimantación más eficaz. Así, sir Francis Simon, en el Clarendon Laboratory de Oxford, partiendo de temperaturas de 10^{-2} °K obtenidas por desimantación adiabática de sustancias paramagnéticas consiguió en 1956, por desimantación de *spines* nucleares, temperaturas de 10^{-5} °K. Mejorando las técnicas de aislamiento se ha llegado recientemente a los 10^{-6} grados kelvin (*).

Esto no significa que está próximo el día en que el hombre alcance el cero absoluto, pues esta aproximación aparente es cuestión de escala. Si al escoger la función $f(\theta)$ de la escala termodinámica (sec. 9.5) tomásemos la función e^θ , como propuso originalmente Kelvin, tendríamos una escala logarítmica relacionada con la actual por la ecuación $\theta = \ln T$ y el intervalo de temperaturas comprendido entre 0 y $+\infty$ pasaría a ser $-\infty$, $+\infty$:

Escala termodinámica lineal	$T = 0$	$T = 1$	$T = \infty$
» » logarítmica . .	$\theta = -\infty$	$\theta = 0$	$\theta = \infty$

17.9. Termodinámica del magnetismo.—El cálculo de la temperatura final en un proceso de desimantación adiabática puede realizarse a partir de las siguientes consideraciones. En el capítulo 4 (sec. 4.6, *g*) vimos que el trabajo necesario para incrementar el momento magnético por unidad de volumen del material, M , en dM era:

$$d'W = -\mu_0 V H dM$$

en donde μ_0 es la permeabilidad del espacio libre y H la intensidad del campo magnético. El signo — nos indica que se exige para ello el consumo de un trabajo exterior. Una simple comparación con la ecuación del trabajo para un sistema químico $d'W = p dV$ nos ofrece una correspondencia entre la presión, p , y el campo, H , así como entre dV y $-\mu_0 V dM$ (**). Llevando esta misma sustitución a la ecuación [11.11]:

$$T dS = C_p dT - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp$$

resulta:

$$T dS = c_H dT + \mu_0 V T \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH \quad [17.6]$$

en donde c_H representa el calor específico del material a H constante, o sea:

$$c_H = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_H \quad [17.7]$$

(*) N. KURTI, *Spins and Cryogenics*, «Contemp. Physics», 8, 21 (1967).

(**) Se puede obtener una teoría termodinámica completa para materiales magnéticos cambiando en cada fórmula las variables mecánicas por las magnéticas.

y en un proceso adiabático, $dS = 0$, y resulta:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_s = -\frac{T\mu_0 V}{c_H} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H \quad [17.8]$$

Para integrar esta ecuación y estudiar, por tanto, el incremento de temperatura que corresponde a una variación del campo magnético consideraremos primero la ley de Curie de los cuerpos paramagnéticos, según la cual el momento magnético por unidad de volumen o intensidad de imanación, $M = m/V$, es proporcional directamente a la excitación magnética, H , e inversamente proporcional a T , es decir:

$$M = C \frac{H}{T} \quad [17.9]$$

siendo C una constante llamada *constante de Curie*.

Por tanto, de [17.9] resulta:

$$\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H = -\frac{CH}{T^2} \quad [17.10]$$

y sustituyendo en [17.8] tenemos:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_s = \frac{\mu_0 VCH}{c_H T} \quad ; \quad TdT_s = \frac{\mu_0 VCH}{c_H} dH, \quad [17.11]$$

Por tanto, si el campo magnético H se anula de un modo adiabático y reversible se produce una variación de temperatura, que vendrá dada por integración de la ecuación [17.11]:

$$(T_2^2 - T_1^2)_s = -\frac{\mu_0 VCH^2}{c_H} \quad [17.12]$$

Por otra parte, de [17.6] se deduce que el calor que se produce en una sustancia paramagnética cuando H crece isotérmicamente ($dT = 0$) desde 0 hasta H es:

$$Q_T = \int_0^H \mu_0 VT \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H dH_T$$

y teniendo en cuenta [17.10]:

$$Q_T = -\int_0^H \frac{\mu_0 VC}{T} H dH = -\frac{\mu_0 VC}{2T} H^2 \quad [17.13]$$

Comparando [17.12] con [17.13] resulta:

$$T_2^2 = T_1^2 - \frac{2TQ_T}{c_H} \quad [17.14]$$

Para temperaturas elevadas la disminución de temperatura calculada de [17.12] ó [17.14] es pequeña; pero a bajas temperaturas esta disminución es muy grande, porque c_W (que coincide prácticamente con el calor específico ordinario) sigue la ley de Debye y, por tanto, tiende a cero rápidamente.

EJERCICIOS

1. ¿Qué relación existe entre los trabajos necesarios para comprimir un mol de agua y un mol de gas perfecto de 1 a 100 atm. a 27° C, sabiendo que el coeficiente de compresibilidad del agua es del orden de $5 \cdot 10^{-4} \text{ atm}^{-1}$? (R. $W_{\text{agua}}/W_{\text{gas}} = 3'97 \cdot 10^{-4}$.)

2. Una termobomba funciona entre dos focos a temperaturas de 5° y 25° C. Se aporta al ciclo 1 kWh. Determinése: 1.°, la cantidad de calor absorbida del foco frío; 2.°, la cantidad de calor comunicada al foco caliente, y 3.°, el coeficiente de eficacia de la termobomba según funcione como máquina frigorífica o calorífica. (R. $Q_1 = 11954 \text{ Kcal}$, $Q_2 = 12814 \text{ Kcal}$, $\eta = 13'9$, $\eta' = 14'9$.)

3. Calcúlese el trabajo mínimo necesario para congelar 1 g. de agua a 0° C por medio de una máquina de refrigeración que opera en un medio ambiente a 25° C. ¿Cuántas calorías se ceden al medio ambiente? (R. $W = 30'5 \text{ J}$, $Q = 87'1 \text{ cal}$.)

4. Un refrigerador doméstico tiene una temperatura interior de 4° C y está situado en una habitación a 14° C, consumiendo una potencia de 25 watts (se supone que el proceso es reversible). ¿Qué potencia consumirá en una habitación a 24° C? (R. $P = 100 \text{ watts}$.)

5. Una sal paramagnética se enfría a 2° K en helio líquido, se imana isotérmicamente y luego se desimana adiabáticamente. ¿En cuánto desciende su temperatura, si sabemos que al imanarse isotérmicamente ha cedido 0'004 joules? Su capacidad calorífica a B constante sigue la ley cúbica $c_B = 10^{-4} T^3 \text{ joules/grad}$. (R. $\Delta T = 0'59 \text{ K}$.)

6. Representar en un diagrama de Mollier los procesos de licuación del aire según los métodos de Linde (fig. 17.8) y de Claude (fig. 17.11).

7. Un par termoelectrico tiene la soldadura caliente a la temperatura T_1 y la soldadura fría a T_2 . En consecuencia, una intensidad, I , recorre el circuito. Intercalando un pequeño motor entre sus bornes aparece una f. e. m., E , que produce un trabajo mecánico, W , cuando la soldadura caliente absorbe el calor. ¿Cuál será el rendimiento de esta máquina termoelectrica?

8. Invertir el sistema del problema anterior convirtiéndolo en una bomba calorífica. Con igual notación, ¿cuál sería el coeficiente de eficacia de este dispositivo según que funcione como aparato de calefacción o como aparato de refrigeración?

9. En una máquina de licuar aire la fuente fría está a -194°C y el medio ambiente a 27°C . Calcular en frigorías por kWh el rendimiento máximo de esta máquina. (R. $\eta = 308 \text{ f/kWh}$.)

10. Un recinto se calienta a 25°C mediante una termobomba que extrae el calor Q_1 del medio ambiente a 0°C y cede el calor Q_2 al recinto. A su vez esta termobomba funciona a expensas del trabajo suministrado por una máquina térmica que toma el calor Q_3 de una caldera a 185°C y cede el calor no utilizado, Q_4 , al propio recinto que se desea calentar. Calcular el «rendimiento» o factor de amplificación $(Q_2 + Q_4)/Q_3$ de esta máquina que podría llamarse «autotransformador». Ambas máquinas funcionan según ciclos de Carnot. (R. $\eta = 4'8$.)

18.1. Humedad atmosférica.—En condiciones atmosféricas ordinarias una muestra de aire seco es una mezcla de gases con un 75'48 % de nitrógeno, 23'18 % de oxígeno y pequeñas cantidades de argón, anhídrido carbónico, etc.

Además de estos ingredientes, cuya proporción varía apenas de un lugar a otro, existe en el aire un contenido altamente variable de vapor de agua. Puede oscilar desde valores prácticamente nulos en regiones áridas muy frías hasta valores de 50 g/m^3 (aproximadamente el 4 % de su composición total) en regiones muy cálidas y húmedas (jungla tropical).

La proporción máxima de vapor de agua que puede existir en el aire corresponde a la saturación, en cuyo estado la presión de vapor es una función creciente de la temperatura. Normalmente la proporción de vapor de agua es menor a la de saturación y el aire húmedo puede considerarse como una mezcla de aire seco y vapor de agua sobrecalentado. El contenido en vapor puede expresarse por el porcentaje en peso o volumen o por la masa de vapor por unidad de volumen. Esta última magnitud recibe el nombre de *humedad absoluta* y se expresa generalmente en g/m^3 . La humedad absoluta varía mucho de unos puntos a otros de la atmósfera y no resulta ser un índice meteorológico muy útil. Es mucho más eficaz y significativo el concepto de *humedad relativa* o *estado higrométrico*, que se define como el cociente entre la masa de vapor de agua que existe en un volumen dado de aire y la que habría si estuviese saturado a igual temperatura. Considerando el vapor de agua como un gas perfecto, la presión parcial del vapor será proporcional a la masa contenida en la unidad de volumen, y por tanto, la humedad relativa es también el cociente entre la presión parcial, p_v , del vapor de agua en el aire y la presión de saturación, p_s , a la misma temperatura:

$$H_r = p_v/p_s$$

De la humedad relativa y no de la absoluta dependen la mayor parte de los efectos meteorológicos y biológicos causados por la presencia del vapor de agua en la atmósfera. Si la humedad relativa alcanza el valor 100 % tienen lugar precipitaciones acuosas (rocío, lluvia, niebla, nieve). Si la hu-

medad relativa es muy baja no se producen precipitaciones y la evaporación excesiva acelera los procesos de transpiración en los seres vivos. Debe observarse que si la presión atmosférica y la humedad absoluta permanecen fijas, al crecer la temperatura decrece la humedad relativa, ya que p_s crece mientras que p_v queda invariable (fig. 18.1). Esta es la causa de que el aire parezca húmedo por las mañanas y más seco a mediodía, y, sin embargo, la humedad absoluta no ha variado. La humedad relativa más confortable para la salud humana varía con la temperatura y con el estado de agitación del aire. Así, en un local cerrado con mucha gente a temperatura constante, a causa de la respiración, la humedad relativa crece hasta la saturación y conviene desecar. En cambio, en un local con pocas personas y calentado artificialmente el aire puede hacerse demasiado seco y conviene humedecerlo. Hoy es de gran actualidad el *acondicionamiento de los locales*, del que hablaremos posteriormente.

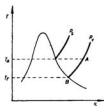


Fig. 18.1.—Diagrama entrópico del vapor de agua con las isobaras correspondientes a la presión de vapor y a la presión de saturación a la temperatura ambiente.

Midiendo la presión de vapor, p_v , en mm. de Hg y la temperatura, T , en grados kelvin, resulta para la masa de vapor de agua en gramos contenida en un m^3 de aire el valor:

$$m_v (g) = \frac{p_v VM_v}{RT} = \frac{1000 \cdot 18}{760 \cdot 22'4/273} \frac{p_v}{T} = 290 \frac{p_v}{T} \quad [18.1]$$

como se deduce fácilmente de la ecuación de los gases perfectos, teniendo en cuenta que la masa molecular del vapor de agua es 18.

Si el vapor está saturado tendremos igualmente:

$$m_s (g) = 290 p_s / T \quad [18.2]$$

y por tanto:

$$H_r = m_v / m_s = p_v / p_s \quad [18.3]$$

Si llamamos p a la presión atmosférica, la presión del aire seco, según la ley de Dalton, sería:

$$p_s = p - p_v = p - H_r p,$$

es decir, la masa en gramos de aire seco contenida en un m^3 resulta ser:

$$m_s (g) = \frac{1000 \cdot 28'8}{760 \cdot 22'4/273} \frac{p - p_v}{T} = 464 \frac{p - H_r p_s}{T} \quad [18.4]$$

y la masa de aire húmedo en gramos/m³:

$$m'(g) = m_v(g) + m_a(g) = \frac{464 p - 174 H_v p}{T} \quad [18.5]$$

Se llama *grado de humedad* o *humedad específica*, x , al cociente entre las masas de vapor y de aire seco contenidas en un mismo volumen:

$$x = \frac{m_v}{m_a} = \frac{5 p_v}{8 (p - p_v)} \quad [18.6]$$

fórmulas útiles en los cálculos meteorológicos y que nos indican que el *grado de humedad* permanece constante al variar la temperatura (en tanto no se alcanza el punto de rocío).

18.2. Punto de rocío.—Si enfiamos una mezcla no saturada de aire y vapor de agua, las cantidades relativas de ambos, así como el porcentaje en volumen, permanecerán al principio invariables. Por tanto, si la presión total es constante la presión parcial del vapor no variará en el enfriamiento [18.6]. Pero si la temperatura disminuye hasta alcanzar un valor tal que la presión de vapor del agua a dicha temperatura iguale a la presión parcial existente del vapor en la mezcla, ésta quedará saturada y un enfriamiento posterior dará lugar a la condensación (fig. 18.2, punto B). La temperatura t_r , a la cual el vapor de agua se condensa si el aire se enfría, sin cambiar la presión ni el grado de humedad, se llama *punto de rocío*. Si el aire está muy seco el punto de rocío corresponde a una temperatura muy distinta de la del aire; en cambio, con aire húmedo las dos temperaturas están muy próximas.

Conocido el punto de rocío podemos obtener la presión de vapor real correspondiente mediante una tabla o curva que nos da también la presión de saturación, p_s , a la temperatura ambiente, t_a , y por cociente se deduce el valor de H_r . En la figura 18.2 viene indicado un ejemplo práctico. La temperatura ambiente es de 25°C y la de rocío es de 15°C. La presión de saturación a 25°C, según nos indica la curva de equilibrio, es de 23.8 mm. Hg y la presión real del vapor, que es la presión de saturación a la temperatura del punto de rocío (15°C), es de 12.8 mm. Hg. Por tanto, $H_r = 12.8/23.8 = 0.53 = 53\%$.

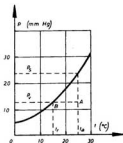


Fig. 18.2.—Determinación de la humedad relativa a partir del punto de rocío.

La temperatura de rocío se mide mediante los *hidrómetros de condensación*, basados en el enfriamiento que se produce en la evaporación de un líquido volátil como el éter, introducido en una vasija, una de cuyas paredes es de metal pulido; cuando se alcanza la temperatura de rocío esta pared se empaña por el vapor de agua condensado.

Cuando la temperatura del aire desciende hasta alcanzar el punto de rocío por mezcla con otra masa de aire más frío o por la expansión sufrida en un ascenso rápido (sec. 18.6) se forma la escarcha, el rocío, la lluvia, la niebla, etc. Si el punto de rocío se halla por encima de la temperatura de congelación se forman gotas de agua. Si se halla por debajo se forman cristales de hielo.

18.3. Tablas psicrométricas.—En una cámara térmicamente aislada conteniendo agua, como indica la figura 18.3, se hace pasar una corriente de aire, siendo el área de contacto suficientemente grande. Al poco tiempo se alcanza un equilibrio térmico de evaporación entre el agua y el aire, de modo que el aire sale saturado de vapor y a una temperatura más baja que a la entrada, ya que el proceso de evaporación tiene lugar adiabáticamente y la energía necesaria se extrae del propio aire. La temperatura a que sale la mezcla saturada



Fig. 18.3.—Saturación adiabática del aire.

cuando se alcanza el equilibrio térmico se denomina *temperatura de saturación adiabática* y coincide naturalmente con la que adquiere el agua del recinto.

En este fenómeno se basan los *psicrómetros* o *higrómetros*, constituidos por un termómetro húmedo y otro seco. El primero tiene su depósito rodeado de una mecha de algodón empapado en agua. La evaporación que tiene lugar hace disminuir la temperatura del termómetro hasta un valor que coincide muy aproximadamente con el de saturación adiabática. Para que coincidiese exactamente sería preciso que el aire en contacto con el depósito húmedo alcanzase el equilibrio completo con el agua. Aceptando que ambas son iguales se puede determinar la humedad relativa a partir de esta temperatura y la que marca el termómetro.

En este fenómeno se basan los *psicrómetros* o *higrómetros*, constituidos por un termómetro húmedo y otro seco. El primero tiene su depósito rodeado de una mecha de algodón empapado en agua. La evaporación que tiene lugar hace disminuir la temperatura del termómetro hasta un valor que coincide muy aproximadamente con el de saturación adiabática. Para que coincidiese exactamente sería preciso que el aire en contacto con el depósito húmedo alcanzase el equilibrio completo con el agua. Aceptando que ambas son iguales se puede determinar la humedad relativa a partir de esta temperatura y la que marca el termómetro.

En este fenómeno se basan los *psicrómetros* o *higrómetros*, constituidos por un termómetro húmedo y otro seco. El primero tiene su depósito rodeado de una mecha de algodón empapado en agua. La evaporación que tiene lugar hace disminuir la temperatura del termómetro hasta un valor que coincide muy aproximadamente con el de saturación adiabática. Para que coincidiese exactamente sería preciso que el aire en contacto con el depósito húmedo alcanzase el equilibrio completo con el agua. Aceptando que ambas son iguales se puede determinar la humedad relativa a partir de esta temperatura y la que marca el termómetro.

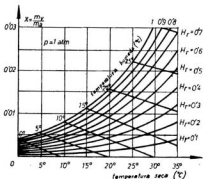


Fig. 18.4.—Carta psicrométrica

tro seco, utilizando unas tablas que acompañan al instrumento y que han sido obtenidas por comparación con un higrómetro patrón de punto de rocío.

La relación entre la temperatura de los termómetros seco y húmedo, humedad relativa y grado de humedad de mezclas de aire y vapor de agua a una presión determinada se representa gráficamente en diagramas denominados *cartas o tablas psicrométricas*, muy útiles para resolver problemas de humedades, acondicionamiento de locales, etc. (fig. 18.4).

En abscisas se representan las temperaturas del termómetro seco y en ordenadas los grados de humedad, x . Además vienen representadas las líneas de humedad relativa constante y las de temperatura húmeda constante para un valor de la presión total de una atmósfera.

Las curvas $H_r = \text{constante}$ se calculan mediante la ecuación [18.6]:

$$x = \frac{5}{8} \frac{p_s}{p_a} H_r$$

ya que a cada temperatura corresponde un valor de p_s ; p_s puede determinarse a partir del valor: $p_s (\text{atm.}) = 1 - p_a H_r$, ya que la presión total es de una atmósfera. Naturalmente, para $H_r = 0$ corresponde $x = 0$ (eje de

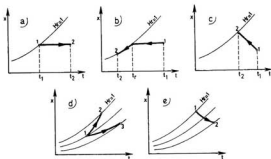


Fig. 18.5.—a) Caldeo; b) refrigeración y condensación; c) saturación adiabática; d) humectación con calentamiento; e) secado químico.

abscisas) y para $H_r = 1$ obtenemos los valores de x en el aire saturado.

Las tablas psicrométricas permiten resolver gráficamente problemas como los siguientes:

a) *Caldeo*.—Se hace circular aire húmedo a temperatura t_1 por un tubo de paredes a mayor temperatura, t_2 . Si el tubo tiene suficiente longitud la temperatura de salida es también t_2 . Como no existe condensación ni evaporación ninguna, el grado de humedad permanecerá constante, y en una carta psicrométrica (fig. 18.5, a) el proceso equivaldría a un des-

plazamiento horizontal del punto 1 al 2, con una disminución de la humedad relativa.

b) *Refrigeración*.—El aire húmedo a temperatura inicial t_1 circula ahora por un tubo cuyas paredes están a una temperatura t_2 , inferior al punto de rocío. El aire se enfría y en una carta psicrométrica su evolución será una línea recta hasta alcanzar el punto de rocío, t_r , en cuyo momento se inicia la condensación y la evolución sigue la curva de saturación hasta alcanzar la temperatura t_2 (fig. 18.5, b).

c) *Circulación de aire a través de agua*.—Si se hace pasar una corriente de aire a temperatura inicial, t_1 , a través de agua que circula en contracorriente en forma de lluvia a temperatura $t_2 < t_1$, aquél se satura y alcanza un equilibrio térmico con el agua. En un diagrama psicrométrico la evolución sigue una curva de saturación adiabática (fig. 18.5, c).

d) *Humectación con calentamiento*.—Un ejemplo simple de humectación con calentamiento es el que tiene lugar en una estufa de aire caliente dotada de un humidificador, tal como un recipiente abierto con agua. El proceso se ve en la figura 18.5, d) y tiene lugar con incremento del grado de humedad y aumento (1-2) o disminución (1-3) de la humedad relativa.

e) *Secado químico*.—La deshumectación de las merclas de vapor de agua y aire puede también realizarse con adsorbentes, tales como gel de sílice o alúmina activada, o por medio de absorbentes, como son las soluciones de cloruros o bromuros. En el proceso se libera calor y la temperatura crece. En la figura 18.5, e), se representa gráficamente el proceso que tiene lugar. Disminuye x y H_r , aumentando t .

18.4. Acondicionamiento del aire.—Un local acondicionado es aquel que reúne la temperatura y humedad relativa óptimas para el bienestar del organismo. Si, por ejemplo, deseamos tener una temperatura de 20°C y una humedad del 75 % y las condiciones exteriores son de 3°C y humedad del 30 %, se dispone de una instalación que verifique los siguientes procesos, que pueden seguirse cómodamente en un diagrama psicrométrico:

1.º, se calienta el aire exterior (punto 1, fig. 18.6, a) sin variar x hasta alcanzar las condiciones del punto 2, situado en la curva de saturación adiabática correspondiente al punto de rocío del aire acondicionado; 2.º, se satura adiabáticamente el aire, haciéndolo circular en contracorriente con una lluvia de agua fina hasta alcanzar el punto 3, en que está

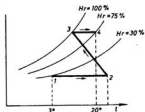


Fig. 18.6, a).—Acondicionamiento del aire en un día frío.

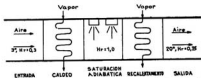


Fig. 18.6, b).—Etapas seguidas del aire en una instalación de acondicionamiento del aire en un día frío.

saturado; 3.º, se calienta el aire sin variar x hasta alcanzar el punto 4, cuya temperatura y humedad son las requeridas. La figura 18.6, b), es un esquema de la secuencia de operaciones que tienen lugar en dicho proceso.

En la figura 18.7 se representa el esquema de acondicionamiento en un día caluroso y húmedo en que las condiciones exteriores son de 40° C y

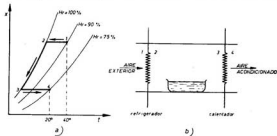


Fig. 18.7.—a) Acondicionamiento del aire en un día caluroso; b) etapas principales

$Hr = 90\%$ y se desean unas condiciones finales de 20° C y $Hr = 75\%$. En este caso el aire se somete a un proceso de refrigeración (1-2), a un proceso de eliminación de humedad (2-3) y a un calentamiento (3-4), hasta obtener las condiciones deseadas.

18.5. Elevación adiabática del aire.—La distribución vertical de temperaturas en las partes bajas de la atmósfera es debida fundamentalmente a los efectos de las corrientes de convección producidas por el contacto del aire con el suelo y a la disminución de presión con la altura. Cuando una masa de aire seco asciende verticalmente en el seno de la atmósfera, alcanzando capas sometidas a presiones cada vez más débiles, lógicamente se dilata hasta alcanzar la presión de equilibrio. Esta expansión se realiza a expensas de su energía interna sin cambiar calor por conducción o radiación con las capas próximas de aire, es decir, se trata de una expansión adiabática que va acompañada de un enfriamiento. Este fenómeno favorece la formación de nubes. Normalmente las nubecillas que se observan en los días despejados de verano se encuentran en la cima de una columna de aire ascendente (*).

Cuantitativamente, el *gradiente adiabático del aire seco*, $\lambda = -dT/dz$, descenso de temperatura experimentado por una masa de aire seco que

(*) En los vuelos sin motor el piloto aprovecha la presencia de estas nubecillas como indicio de una columna ascendente. También se dice que el vuelo de un buitre es un buen indicio para practicar dicho deporte, pues estas «perezosas» aves aprovechan la presencia de columnas térmicas para planear sin esfuerzo. (Escuela de vuelos sin motor de Monforte, Huelva.)

asciende en la atmósfera por expansión adiabática, se calcula del modo siguiente. Por ser una evolución adiabática, de acuerdo con la ecuación calorimétrica [5.35], resulta:

$$d'Q = C_p dT + h dp = 0$$

y si admitimos que el aire se comporta como un gas perfecto, $h = -v$. Es decir:

$$C_p dT = v dp$$

en donde dT representa la disminución de temperatura experimentada por el aire ascendente a causa de la variación de presión en el mismo aire. Ahora bien, como en todo momento hay un equilibrio de presiones, el valor dp será equivalente a la variación de presión experimentada por el aire exterior, que para una columna de altura dz viene dada por la ecuación barométrica:

$$dp = -\rho' g dz$$

en donde ρ' es la densidad del aire atmosférico exterior que admitiremos en primera aproximación, que es igual a la del aire ascendente. Por tanto:

$$C_p dT = -v \rho' g dz \quad [18.7]$$

Tomando la unidad de masa del aire ascendente, será $v \rho' = 1$, y por tanto:

$$\lambda = -\frac{dT}{dz} = \frac{g}{C_p} \quad [18.8]$$

Sustituyendo los valores $g = 9'81 \text{ m/seg}^2$ y $C_p = 0'240 \text{ cal/g } ^\circ\text{C}$ resulta para λ el valor teórico:

$$\lambda = 9'8 \cdot 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C/m}$$

equivalente a $9'8^\circ \text{C}$ por cada kilómetro de altura (*gradiente adiabático del aire seco*).

Si consideramos que la densidad del aire ascendente, ρ , es distinta a la del aire exterior, ρ' , la ecuación [18.7] tomará la forma:

$$C_p dT = -\frac{\rho'}{\rho} g dz = -\frac{T}{T'} g dz$$

siendo T la temperatura del aire ascendente y T' la temperatura del medio exterior, con lo cual el coeficiente adiabático toma la forma:

$$\lambda = -\frac{dT}{dz} = \frac{T}{T'} \frac{g}{C_p} \quad [18.9]$$

que sólo se convierte en [18.8] para el caso en que $T = T'$. En los ascensos espontáneos del aire es condición indispensable que la temperatura de éste sea superior a la del medio ambiente, $T > T'$, y por tanto, el gradiente adiabático es algo superior al valor calculado anteriormente.

El aire húmedo, en tanto no está saturado, se enfría al mismo ritmo que el aire seco, pero cuando el aire que asciende está saturado de vapor, como ocurre al alcanzarse el punto de rocío, se produce el fenómeno de condensación que va acompañado de la cesión del calor de vaporización y, por tanto, el *gradiente adiabático* del aire húmedo será inferior al que corresponde al aire seco. Su valor real depende de la temperatura, oscilando entre 4° C por cada 1.000 m. de ascenso en ambientes fríos, donde el vapor condensado es escaso, hasta 8° C por cada 1.000 m. si el ambiente es cálido (tropical), y por ello con abundante condensación.

18.6. Estabilidad e inestabilidad vertical de la atmósfera. — Cuando las condiciones atmosféricas no favorecen el desarrollo de corrientes verticales o de convección en el aire se dice que la atmósfera es *estable*; por el contrario, si tales corrientes tienen lugar libremente en la atmósfera las condiciones son de inestabilidad. El criterio de estabilidad e inestabilidad depende de que la *disminución real de temperatura en el aire con la altura* o *gradiente geométrico* $\Lambda = -dT/dz$ sea menor o mayor que el *gradiente adiabático* del aire.

Supongamos que inicialmente haya equilibrio térmico, es decir, que la temperatura de una masa diferencial de aire que comienza a ascender, T_0 , sea igual a la del aire exterior, T'_0 (fig. 18.8). En un punto 1, situado a una altura Δz , la temperatura de la masa ascendente será $T_1 = T_0 - \lambda \Delta z$ mientras que la del aire que le rodea será $T'_1 = T'_0 - \Lambda \Delta z$. Por tanto, existirá ahora una diferencia de temperaturas dada por:

$$T_1 - T'_1 = (\Lambda - \lambda) \Delta z \quad [18.10]$$

Si $\lambda > \Lambda$ y $\Delta z > 0$ (ascenso) resulta $T_1 < T'_1$, es decir, la masa de aire ascendente se encuentra a una temperatura inferior a la ambiente, y por tanto, a mayor densidad, tendiendo a volver a su posición primitiva. Si $\lambda > \Lambda$, pero $\Delta z < 0$ (descenso) resulta $T_1 > T'_1$, es decir, se encuentra rodeada de aire a menor temperatura, o sea más denso, y por ello tiende a subir y recuperar la posición original. En cualquier sentido que se separe, el aire vuelve siempre al nivel de partida: *hay estabilidad vertical en la atmósfera*.

Por el contrario, si $\lambda < \Lambda$ y $\Delta z > 0$ (ascenso), de [18.10] resulta $T'_1 < T_1$, es decir, la masa ascendente se encuentra rodeada siempre de aire más frío y más denso, y por consiguiente, sigue ascendiendo con velocidad creciente, desarrollándose violentas corrientes verticales bajo condiciones inestables. Si $\Delta z < 0$ (descenso) resulta $T'_1 > T_1$; la masa se encuentra rodeada de aire más caliente y ligero y tiende a seguir descendiendo. Por tanto, si $\lambda < \Lambda$, el aire, separado de su nivel en cualquier sentido, tiende a separarse cada vez más: *hay inestabilidad vertical en la atmósfera*.

Las corrientes verticales de aire en una atmósfera inestable transportan el calor de las capas en contacto con el suelo a las capas superiores, y esto da lugar a corrientes de aire frío descendente que se comprimen adiabáticamente aumentando de temperatura. Si este proceso de mezcla

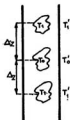


Fig. 18.8. — Masa de aire que se desplaza verticalmente en la atmósfera.

convectiva persiste durante algún tiempo se alcanzan unas condiciones en que $\lambda = \Lambda$, y por tanto, según [18.10], también $T'_1 = T_1$, es decir, en tal atmósfera una masa de aire que se desplaza verticalmente se encontrará siempre rodeada por aire a igual temperatura, y por consiguiente, sobre ella no actúan fuerzas que tienden a volverle a su posición de equilibrio ni tampoco a separarle de esta nueva posición. Se dice entonces que el aire está en *equilibrio neutro* o en *estratificación indiferente*.

Debe observarse que las condiciones atmosféricas estables ($\lambda > \Lambda$) favorecen la formación de nubes de poco espesor vertical (del tipo estrato) que pueden persistir durante varios días. La lluvia es poco probable en esas condiciones, aunque puede presentarse la niebla. Si existe inestabilidad vertical ($\lambda < \Lambda$) se favorece la formación de nubes de gran espesor vertical, acompañadas de lluvias y tormentas.

18.7. Inversiones. — Los sondeos aerológicos realizados diariamente por las estaciones meteorológicas demuestran la existencia de capas de aire en que $\Lambda < 0$, o sea un incremento de temperatura con la altura. Este fenómeno se llama *inversión*, ya que supone una inversión en el sentido

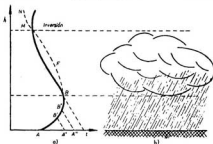


Fig. 18.9.—a) Curva de estado del aire; b) plano vertical de una nube tormentosa

normal de variación de la temperatura. Estas inversiones suelen presentarse en los sondeos aerológicos que se realizan de madrugada, cuando la radiación nocturna del suelo enfría las capas de aire que están en su contacto, y en cambio apenas influye en la temperatura de las capas superiores. Gráficamente vienen indicadas por la porción AB de la curva de estado de la figura 18.9, que representa un ejemplo de un sondeo aerológico vertical de temperaturas. Como puede verse, la temperatura próxima al suelo crece con la altura. Lo mismo ocurre a partir del nivel M , donde existe una nueva inversión.

Con las líneas $A'B'$, $A''B''$ se han representado las líneas de estado correspondientes a periodos de tiempo sucesivos separados, por ejemplo, a intervalos de tres horas; a medida que el suelo se calienta va desapareciendo la inversión, hasta que anulada alrededor de mediodía las capas

inferiores de aire pierden su estabilidad y comienzan a ascender con expansión adiabática y, por tanto, enfriamiento. La línea de trazos *BFMN* de la figura 18.9 representa la *curva de evolución* de temperatura, seguida por una masa de aire húmedo que asciende y que al expandirse adiabáticamente se enfría. Cuando en este enfriamiento se alcanza el punto de rocío el vapor se condensa sobre los núcleos higroscópicos existentes en la atmósfera y forma la base de una nube (*nivel de condensación*). Al liberar el calor de condensación su temperatura se hace superior a la ambiente y con ello acelera su marcha ascendente según la curva *BFM*, durante la cual el aire se enfría por expansión adiabática, pero manteniéndose siempre a mayor temperatura que la exterior, debido al calor de condensación. En *M* existe una nueva inversión y la temperatura del aire ascendente se hace igual a la del medio ambiente, sus densidades se igualan y la fuerza aceleradora se reduce a cero. No obstante, por el impulso que lleva continúa ascendiendo a menor temperatura que la ambiente, *MN*; pero como su densidad ahora es superior, tiende a descender y recobrar su posición anterior. En resumen, una nube de vapor de agua condensado (*cumulus*) se extiende desde el nivel de condensación hasta el nivel donde se inicia la inversión (*cúspide de la nube*).

La altura de esta nube puede ser suficiente para que el vapor de agua se condense en cristales de hielo que actúan como núcleos de condensación del vapor. Estos cristales descienden, y al pasar por niveles de mayor temperatura se transforman en grandes gotas líquidas que caen al suelo a pesar de la corriente ascendente (*chubascos*) y en ocasiones pueden llegar hasta el suelo sin fundir (*granizo*).

A las inversiones se debe la forma de hongo de la explosión de la bomba atómica y la forma acodada que suelen tomar los gases procedentes de la erupción de un volcán. Igualmente a la inversión se debe el fenómeno que se observa al descender un globo que, de pronto, como si rebotara, asciende de nuevo en una determinada zona.

EJERCICIOS

1. En una habitación de $3 \times 3 \times 4$ m³ con aire seco a 25° C se introduce una vasija con cinco litros de agua. Calcúlese la cantidad de agua que queda en el recipiente una vez conseguido el equilibrio. (Presión del vapor a 25° C, 23.75 mm. Hg.) (R. $m = 4.24$ kg.)
2. Se tiene aire húmedo al 60 % a 15° C. ¿A qué temperatura habrá que calentar la habitación para que la humedad se reduzca al 20 %? Téngase para las presiones saturantes en mm. Hg el mismo número que indican las temperaturas en °C.
3. Calcúlese el peso de 50 cm³ de nitrógeno saturado de humedad a 20° C bajo la presión de 767 mm. de Hg. Presión máxima del vapor de agua a 20° C, 17 mm. Hg. (R. $m = 58.4$ mg.)
4. Compruébese la homogeneidad de la ecuación [18.8].
5. Calcúlese la densidad del aire húmedo a 20° C y 770 mm. de presión, sabiendo que la presión de vapor saturado a esa temperatura es de 17.5 mm. Hg. (R. $\rho = 1.2083$ g/m³.)
6. 1.000 m³ de vapor de agua están en tales condiciones que su peso expresado en kg., su presión en mm. Hg y su temperatura en °C vienen dados por el mismo número. Calcúlese dicho número. (R. 17.29.)
7. Para secar una vasija que contiene 1 g. de agua a 20° C se emplea una corriente de aire seco. ¿Cuántos litros de aire seco harán falta? Presión del vapor a 20° C, 17.4 mm. Hg. (R. 56.6 l.)

TERMODINAMICA DEL AIRE

8. Determinar, en función de T ($^{\circ}\text{K}$) y P (milibares), la llamada *temperatura potencial* del aire o temperatura que alcanzaría si evolucionara adiabáticamente hasta alcanzar la presión de 1.000 mbs. [R. $\theta = T(1000/p)^{0.2857}$.]

9. En la respiración normal del hombre el volumen de aire que entra y sale de los pulmones en cada inspiración es de medio litro y el ritmo respiratorio es de 20 inspiraciones por minuto. ¿Qué cantidad de agua aproximadamente debe beber un hombre al día para compensar la pérdida de agua de los pulmones en la respiración si la temperatura ambiente es de 25°C y la humedad relativa ambiente es del 50 %? Se supone que el aire se satura a su paso por los pulmones. La presión saturante del vapor de agua a 25°C es de 23.8 mm. de Hg y a 36.5°C (temperatura del cuerpo humano) es de 33.7 mm. de Hg. (R. 280 cm³.)

10. Calcular el gradiente geométrico de temperaturas que debe existir en una columna de aire seco para que la densidad permanezca constante en toda su altura. Supóngase que la temperatura exterior de la columna en cada punto es igual a la interior y que el aire se comporta como un gas perfecto. (R. $3.45^{\circ}\text{C}/\text{Hm.}$)

19.1. **Sistemas heterogéneos.** — Se llama sistema heterogéneo aquel que consta de dos o más fases. El concepto de *fase* fue definido en el capítulo 13, donde estudiamos también las condiciones de equilibrio entre fases de una sustancia pura; los principios que allí deducimos vamos a extenderlos a cualquier número de sustancias. Si sólo existe una sustancia se dice que hay un solo *componente*. De otro modo, el número de componentes se define como el número mínimo de cuerpos puros necesarios para determinar la composición de las fases.

Si no existe una reacción química que convierta una sustancia o grupo de sustancias en otras distintas, el número de componentes coincide simplemente con el número de especies químicas del sistema; si las sustancias pueden reaccionar químicamente, el número de componentes puede ser inferior al número de especies químicas. Por ejemplo, un sistema formado por etileno, hidrógeno y etano, en ausencia de catalizador, es un sistema formado por tres componentes. En cambio, el mismo sistema en presencia de negro de platino da lugar a la reacción química reversible:



Por tanto, en este caso el sistema tiene sólo dos componentes, ya que puede reproducirse utilizando dos cualesquiera de las tres especies.

No siempre es fácil determinar el número de componentes de un sistema, especialmente cuando éste es complejo, pero existe una regla práctica (*regla de Volterra*), basada en el teorema de Rouché-Frobenius de las ecuaciones algebraicas homogéneas, que permite su determinación.

En efecto, formemos una ecuación homogénea para cada especie química, de modo que las incógnitas sean los símbolos de los elementos y los coeficientes sean los subíndices correspondientes. En el caso citado sería:

$$\begin{array}{ll} 2C + 4H = 0 & \text{para el etileno.} \\ 0C + 2H = 0 & \text{para el hidrógeno.} \\ 2C + 6H = 0 & \text{para el etano.} \end{array}$$

Según el teorema de Rouché-Frobenius la característica de la matriz formada por los coeficientes de las incógnitas de un sistema de ecuaciones

homogéneas representa el número de ecuaciones principales del sistema; del mismo modo la característica de la matriz formada por los subíndices de los elementos nos da el número de componentes buscado. En el sistema citado la característica es, evidentemente, 2.

19.2. Potenciales químicos en un sistema homogéneo.—Sea un sistema en equilibrio, a la temperatura T y presión p , formado por una fase y c componentes, de los cuales hay n_1 moles de la especie A_1 , n_2 moles de la especie A_2 , ..., n_c moles de A_c . La función de Gibbs del sistema depende, por hipótesis de la presión, de la temperatura y de las masas de sus componentes:

$$G = G(p, T, n_1, n_2, \dots, n_c)$$

Esta función es homogénea y de primer grado con respecto a las variables n_1, n_2, \dots, n_c , ya que si se multiplican por un mismo número λ , la masa total de la fase quedará también multiplicada por λ y lo mismo ocurrirá con G , que es una función aditiva.

Supondremos también que los componentes no reaccionan químicamente entre sí, es decir, el sistema está en equilibrio termodinámico y químico. Consideremos un proceso reversible infinitesimal en el cual la temperatura cambia en dT , la presión en dp y los números de moles de los componentes en dn_1, dn_2, \dots, dn_c . La variación total experimentada por la función de Gibbs será:

$$dG = \frac{\partial G}{\partial T} dT + \frac{\partial G}{\partial p} dp + \frac{\partial G}{\partial n_1} dn_1 + \frac{\partial G}{\partial n_2} dn_2 + \dots + \frac{\partial G}{\partial n_c} dn_c \quad [19.1]$$

y recordando la definición de potencial químico dada en la sección 12.7:

$$\mu = (\partial G / \partial n)_{T, p}$$

la expresión [19.1] podrá escribirse en la forma:

$$dG = (\partial G / \partial T)_p dT + (\partial G / \partial p)_T dp + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots + \mu_c dn_c \quad [19.2]$$

en donde μ_c representa el potencial químico del componente c .

Si la transformación es isoterma e isobara, la ecuación anterior toma la forma más simple:

$$dG = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots + \mu_c dn_c = \sum \mu_k dn_k \quad [19.3]$$

siendo k uno cualquiera de los c componentes.

En el caso particular de un solo componente en una fase (sustancia pura), el potencial químico coincide con la función específica molar de Gibbs, como ya vimos en la sección 12.8, $\mu = g$ y es, por tanto, una función exclusiva de T y p .

19.3. Potenciales químicos en un sistema heterogéneo.—Consideremos ahora un sistema heterogéneo formado por c componentes distribuidos en φ fases (fig. 19.1) a la temperatura T y presión p . Llamemos $n_{1\alpha}$ al número de moles del componente 1 en la fase α , $n_{2\alpha}$ al número de moles del

componente 2 en la fase α , etc. Al número total de moles de la fase α le llamaremos n_{α} , etc. Por tanto:

$$\left. \begin{aligned} n_{1\alpha} + n_{2\alpha} + n_{3\alpha} + \dots + n_{c\alpha} &= n_{\alpha} \\ n_{1\beta} + n_{2\beta} + n_{3\beta} + \dots + n_{c\beta} &= n_{\beta} \\ \dots &\dots \dots \dots \dots \dots \dots \\ n_{1\varphi} + n_{2\varphi} + n_{3\varphi} + \dots + n_{c\varphi} &= n_{\varphi} \\ \hline n_1 + n_2 + n_3 + \dots + n_c &= n \end{aligned} \right\} \quad [19.4]$$

Sumando las expresiones anteriores por columnas obtenemos los valores $n_{\alpha}, n_{\beta}, \dots, n_{\varphi}$, que representan los números totales de cada componente considerando todas las fases; n representa el número total de componentes del sistema.

La función de Gibbs de cada una de las fases del sistema heterogéneo será función de la presión, p ; de la temperatura, T , y del número de moles de sus componentes:

$$G_{\rho} = G_{\rho}(p, T, n_{1\rho}, n_{2\rho}, \dots, n_{c\rho})$$

en donde el subíndice ρ representa una cualquiera de las φ fases.

El potencial total G del sistema será la suma de los potenciales de cada fase, o sea:

$$G = \sum G_{\rho}$$



Fig. 19.1.—Sistema de c componentes distribuidos en φ fases.

Cada fase constituye un sistema abierto que puede experimentar variaciones en su composición y masa. El conjunto de todas las fases es un sistema cerrado al que podemos aplicar las condiciones generales de equilibrio que vimos en el capítulo 12.

Si consideramos un proceso infinitesimal reversible en el cual la temperatura cambia en dT , la presión en dp y cada uno de los componentes k de cada fase ρ en $dn_{k\rho}$, y recordando que $\partial G/\partial n_{k\rho}$ representa el potencial químico correspondiente $\mu_{k\rho}$, resulta:

$$\begin{aligned} dG &= (\partial G_{\alpha}/\partial T) dT + (\partial G_{\alpha}/\partial p) dp + \sum \mu_{k\alpha} dn_{k\alpha} && \text{(para la fase } \alpha) + \\ &+ (\partial G_{\beta}/\partial T) dT + (\partial G_{\beta}/\partial p) dp + \sum \mu_{k\beta} dn_{k\beta} && \text{(para la fase } \beta) + \\ &+ \dots && \text{(} \dots \dots \dots \text{)} + \\ &+ (\partial G_{\varphi}/\partial T) dT + (\partial G_{\varphi}/\partial p) dp + \sum \mu_{k\varphi} dn_{k\varphi} && \text{(para la fase } \varphi). \end{aligned}$$

Teniendo en cuenta que $(\partial G/\partial T)_{\rho}$ representa (véase ecuación [12.20]) la entropía cambiada de signo de la fase ρ y $(\partial G/\partial p)_{\rho}$, el volumen ocupado por la fase ρ , la expresión anterior puede simplificarse en la forma:

$$dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_{k\alpha} dn_{k\alpha} + \sum \mu_{k\beta} dn_{k\beta} + \dots + \sum \mu_{k\varphi} dn_{k\varphi} \quad [19.5]$$

siendo S y V la entropía y el volumen de todo el sistema heterogéneo.

19.4. Condición de equilibrio de un sistema heterogéneo. Teorema de Gibbs. — Si suponemos que el sistema se aproxima al equilibrio a p y T constantes, de acuerdo con la condición estudiada en la sección 12.7, 3.º, para sistemas cerrados en el equilibrio, el potencial de Gibbs pasa por un mínimo, y por tanto:

$$dG_{T,p} = [\sum \mu_{k\alpha} dn_{k\alpha} + \sum \mu_{k\beta} dn_{k\beta} + \dots + \sum \mu_{k\gamma} dn_{k\gamma}]_{p,T} = 0 \quad [19.6]$$

condición de equilibrio que puede sustituirse por una serie de ecuaciones entre los potenciales químicos, haciendo las siguientes consideraciones:

a) De las relaciones entre las masas de los componentes [19.4] se deduce:

$$\left. \begin{aligned} n_{1\alpha} + n_{1\beta} + \dots + n_{1\gamma} &= n_1 \\ n_{2\alpha} + n_{2\beta} + \dots + n_{2\gamma} &= n_2 \\ \cdot &\cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \\ n_{c\alpha} + n_{c\beta} + \dots + n_{c\gamma} &= n_c \end{aligned} \right\} \quad [19.7]$$

b) Teniendo en cuenta que los números globales de cada componente n_1, n_2, \dots, n_c permanecen constantes en el sistema total (lo que pretendemos es averiguar cómo se distribuyen estos moles entre las distintas fases para que haya equilibrio), diferenciando las ecuaciones [19.7] resulta:

$$\left. \begin{aligned} dn_{1\alpha} &= -dn_{1\beta} - \dots - dn_{1\gamma} \\ dn_{2\alpha} &= -dn_{2\beta} - \dots - dn_{2\gamma} \\ \cdot &\cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \\ dn_{c\alpha} &= -dn_{c\beta} - \dots - dn_{c\gamma} \end{aligned} \right\} \quad [19.8]$$

c) Por último, desarrollando los sumatorios de la ecuación [19.6] y sustituyendo los valores $dn_{1\alpha}, dn_{2\alpha}, \dots, dn_{c\alpha}$ expresados por [19.8] resulta:

$$[(\mu_{1\beta} - \mu_{1\alpha}) dn_{1\beta} + (\mu_{2\beta} - \mu_{2\alpha}) dn_{2\beta} + \dots + (\mu_{c\beta} - \mu_{c\alpha}) dn_{c\beta} + \dots + (\mu_{1\gamma} - \mu_{1\alpha}) dn_{1\gamma} + (\mu_{2\gamma} - \mu_{2\alpha}) dn_{2\gamma} + \dots + (\mu_{c\gamma} - \mu_{c\alpha}) dn_{c\gamma}]_{p,T} = 0 \quad [19.9]$$

ecuación que tiene que cumplirse para valores arbitrarios de $dn_{1\beta}, dn_{2\beta}, \dots, dn_{c\beta}, \dots, dn_{1\gamma}, dn_{2\gamma}, \dots, dn_{c\gamma}$ (ya que los términos dependientes de la fase α se han eliminado), lo que exige que las diferencias entre paréntesis sean nulas y, por tanto:

$$\boxed{\begin{aligned} \mu_{1\alpha} &= \mu_{1\beta} = \dots = \mu_{1\gamma} \\ \mu_{2\alpha} &= \mu_{2\beta} = \dots = \mu_{2\gamma} \\ \cdot &\cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \\ \mu_{c\alpha} &= \mu_{c\beta} = \dots = \mu_{c\gamma} \end{aligned}} \quad [19.10]$$

serie de igualdades que expresan las condiciones de equilibrio de cada componente y constituyen el *teorema de Gibbs*:

Para que un sistema heterogéneo se halle en equilibrio es condición

necesaria que cada componente tenga idéntico potencial químico en todas las fases. Naturalmente, también se verificarán las condiciones:

$$p_a = p_b = p_r = \dots = p,$$

$$T_a = T_b = T_r = \dots = T,$$

19.5. Regla de las fases.—Las masas de los componentes del sistema en las distintas fases vienen relacionadas entre sí por las ecuaciones [19.4] que pueden expresarse en función de las concentraciones o fracciones molares respectivas, x_{ia} , dividiendo ambos miembros en cada una de ellas por el número total de moles de cada fase, o sea:

$$\left. \begin{aligned} x_{1a} + x_{2a} + x_{3a} + \dots + x_{ca} &= 1 \\ x_{1b} + x_{2b} + x_{3b} + \dots + x_{cb} &= 1 \\ \dots &\dots \dots \dots \dots \dots \dots \\ x_{1\varphi} + x_{2\varphi} + x_{3\varphi} + \dots + x_{c\varphi} &= 1 \end{aligned} \right\} \quad [19.11]$$

De este modo, para definir el equilibrio del sistema disponemos de las $c(\varphi - 1)$ ecuaciones del teorema de Gibbs [19.10], más las φ ecuaciones que relacionan las concentraciones [19.11], o sea un total de:

$$c(\varphi - 1) + \varphi \text{ ecuaciones}$$

En cuanto a las variables del sistema, son ordinariamente la temperatura, la presión y las concentraciones de cada componente en cada una de las fases, o sea en total:

$$2 + c\varphi \text{ variables}$$

La diferencia entre el número de variables y el de ecuaciones nos dará el número de *varianzas* o *grados de libertad* termodinámicos, I , del sistema:

$$I = [2 + c\varphi] - [c(\varphi - 1) + \varphi]$$

o sea:

$$\boxed{\varphi + I = c + 2} \quad [19.12]$$

que es la expresión de la ley o *regla de las fases* (Gibbs, 1875):

La suma del número de fases de un sistema en equilibrio y sus grados de libertad es igual al número de sus componentes, aumentado en el número de variables exteriores (p y T).

El número I de *libertades* representa el número de propiedades intensivas (p , T y concentraciones) que pueden variarse arbitrariamente en un sistema sin que se alteren las condiciones de equilibrio, es decir, sin que varíe el número de fases ni el de componentes. La figura 19.2 es una representación gráfica de la regla de las fases. En ella puede verse cómo a medida que crece el número de componentes se incrementa rápidamente el número de variaciones posibles. Como I ha de ser siempre un número positivo o nulo, el número de fases φ nunca podrá exceder al de componentes en más de dos unidades.

REGLA DE LAS FASES

Un sistema se denomina *plurivariante* cuando el número de libertades es superior a 2. Este es el caso de un sistema formado por una sal disuelta en agua no saturada que ocupa totalmente el espacio disponible en un cilindro cerrado por un émbolo. Tenemos:

$$\begin{aligned} \varphi &= 1 \text{ fase (disolución).} \\ c &= 2 \text{ componentes (agua y sal).} \\ I &= 3 \text{ libertades (presión, temperatura} \\ &\quad \text{y concentración de la sal).} \end{aligned}$$

Si el sistema lo consideramos saturado aparecen dos fases (disolución y sal) y el número de libertades disminuye a dos. El sistema se ha hecho *bivariante*, es decir, podemos dar valores arbitrarios a la presión y a la temperatura, por ejemplo, y cada par de estos valores fija la máxima solubilidad de la sal en agua.

Si la temperatura es demasiado baja puede suceder que se deposite hielo, es decir, aparecen tres fases (disolución, sal y hielo) y el sistema se convierte en *monovariante*, lo cual supone que existe una sola libertad que puede ser la temperatura para valores inferiores al de la aparición del hielo.

Por último, si elevamos el émbolo del cilindro donde está situado el sistema aparece la fase vapor y la regla de las fases nos dice que $I = 0$, es decir, el sistema se hace *invariante*, lo cual supone que todas las variables termodinámicas quedan determinadas; la presión, la temperatura y la concentración de la sal tienen valores constantes, determinados por la naturaleza de la sal.

Si tenemos dos líquidos no miscibles que contienen un tercer componente disuelto en ambos, será $c = 3$, $\varphi = 2$ y $I = 3$. Por tanto, si fijamos la presión y la temperatura sólo quedará un grado

de libertad. Conocida la concentración de soluto en uno de los líquidos, su concentración en el otro queda determinada. Este es el fundamento del *coeficiente de reparto*.

Si además de la temperatura, la presión y la concentración existe otra propiedad intensiva que intervenga en las condiciones de equilibrio, la constante 2 debe incrementarse en una unidad por cada propiedad intensiva adicional. Así, si la tensión superficial posee un efecto significativo en las relaciones de composición de un sistema heterogéneo, la regla de las fases debe expresarse en la forma $\varphi + I = c + 3$.

Hasta ahora hemos considerado como componentes c del sistema el número E de especies químicas discernibles, ya que suponíamos que entre ellas no tenía lugar reacción química alguna. Si por el contrario se producen entre dichas especies R reacciones químicas independientes el número real de componentes será $c = E - R$ y la regla de las fases se expresará en la forma: $\varphi + I = E - R + 2$.

19.6. La ley de las fases y los cambios de estado.—La ley de las fases aplicada a un cuerpo puro nos dice que $I = 3 - \varphi$, es decir, a lo sumo pueden existir tres fases en equilibrio (punto triple). En el caso más corriente de coexistencia de dos fases, se tiene $I = 1$, y el sistema es monovariante. Sea, por ejemplo, una mezcla de agua y de hielo a 0°C bajo la presión atmosférica. Si aumenta la presión, para que subsista el equilibrio, la temperatura ha de variar hasta el valor que le corresponde en la curva de congelación.

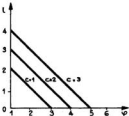


Fig. 19.2.—Representación gráfica de la regla de las fases.

Por otra parte, en virtud del teorema de Gibbs, como $c = 1$, $\varphi = 2$ las $c(\varphi - 1)$ ecuaciones se reducen a una sola:

$$\mu' = \mu''$$

en donde μ' significa el potencial químico del estado sólido y μ'' el del estado líquido.

Recordando que cuando se trata de un solo componente el potencial químico coincide con la función molar de Gibbs, la ecuación anterior podrá escribirse así:

$$g' = g'' \quad [19.13]$$

es decir, existe equilibrio cuando esta función es idéntica en las dos fases.

Si esta condición no se cumple, la fase estable es siempre la de menor potencial. En efecto, si tomamos la masa total de componente igual a su peso molecular ($n = 1$) y es x el número de moles de la fase líquida y $(1 - x)$ el de la fase sólida, el potencial molar del sistema será:

$$g = g'(1 - x) + g''x$$

Diferenciando resulta:

$$dg = (g'' - g') dx$$

De acuerdo con las propiedades del potencial termodinámico de Gibbs, para que la transformación de una fase en otra tenga lugar ha de ser $dg < 0$, lo cual puede realizarse de dos modos:

- 1.º $g' < g''$, y por tanto, $dx < 0$.
- 2.º $g'' < g'$, y por tanto, $dx > 0$.

Cuando p y T tienen valores tales que se cumple la primera condición, la fase líquida disminuye (y aumenta la sólida) hasta desaparecer y el estado de equilibrio en esta región es la fase sólida (fig. 19.3). En cambio, cuando los valores de T y p son tales que $g'' < g'$, la fase líquida aumenta y la sólida disminuye hasta desaparecer. El estado de equilibrio corresponde en esta región a la fase líquida.

Si llamamos g''' al potencial molar de Gibbs del estado vapor, las condiciones de equilibrio de vaporización y sublimación serán, respectivamente:

$$\left. \begin{aligned} g'' &= g''' \\ g' &= g''' \end{aligned} \right\} \quad [19.14]$$

Como cada una de estas condiciones, junto con la [19.13], es consecuencia de las otras dos, las tres curvas pasarán por un mismo punto o *punto triple*, en el cual coexisten las tres fases y en el que se cumplirá:

$$g' = g'' = g'''$$

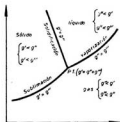


Fig. 19.3.—Diagrama de equilibrio de las tres fases del agua.

REGLA DE LAS FASES

Obsérvese que los potenciales de Gibbs de un componente en dos fases que coexisten simultáneamente pueden compararse a las temperaturas de estas fases. En efecto, si la temperatura T' de una fase es mayor que la de otra, T'' , hay un flujo de calor de la primera a la segunda que cesa cuando ambas temperaturas se igualan. Del mismo modo, si el potencial químico de un componente en una fase g' es mayor que en la otra, g'' , hay un flujo de materia de la primera fase a la segunda que no cesa hasta que los potenciales se igualan. Un símil parecido podríamos establecer con la diferencia de potencial eléctrico y la intensidad de corriente.

EJERCICIOS

1. ¿Cuántos grados de libertad posee un sistema formado por: a) Una solución de ClK y ClNa en presencia de cristales de ambas sales; b) una solución de las mismas sales en presencia de hielo, cristales de ambas sales y sus vapores?
2. La regla de las fases se ha establecido admitiendo que cada componente se presenta en todas las fases. ¿Cómo se modifica la regla si existen fases que no contienen todos los componentes?
3. En los sistemas metálicos uno de los parámetros —la presión— experimenta variaciones insignificantes y no tiene efecto sobre el proceso de fusión. ¿Cómo se expresaría en este caso la regla de las fases?
4. En un cilindro se encuentra una mezcla formada por los gases nobles He, Ne, Ar y Kr. Especificar el número de fases, componentes y libertades del sistema. (R. $\varphi = 1$, $c = 4$ y $I = 5$.)
5. Hallar el número de libertades del sistema formado por I_2 y H_2 en estado gaseoso que reaccionan dando IH gas. (R. $\varphi = 1$, $c = 2$, $I = 3$.)
6. Utilizando la regla de Volterre, hallar el número de componentes del sistema formado por CO_2 , Ca , CaO y CO . (R. $c = 2$.)
7. En un vaso cerrado con agua a 20°C se disuelve glucosa y sacarosa hasta que ambos azúcares están en exceso. ¿Cuántas libertades posee el sistema? ¿Y a 0°C ? (R. $I = 1$, $F = 0$.)
8. Deducir el número de componentes y libertades de un sistema formado por las siguientes sustancias preparadas a partir de sustancias eléctricamente neutras:



(disolución acuosa en ausencia de vapor). (R. $F = 3$, $I = 4$.)

9. ¿Cuántas libertades posee cada uno de los siguientes sistemas?: 1) Agua líquida en equilibrio con una mezcla de vapor de agua y gas neón. 2) Una solución líquida de agua y alcohol en equilibrio con los vapores de ambos. 3) Cloruro amónico sólido parcialmente descompuesto en CH_3 y NH_3 gaseoso. (R. 1) $I = 2$; 2) $I = 2$; 3) $I = 2$.)

20.1. Principio de Nernst.—El segundo principio de la termodinámica nos permitió definir las variaciones de entropía de una sustancia que experimenta un proceso reversible, pero nada nos dice sobre la entropía absoluta de dicha sustancia que queda indefinida por una constante arbitraria. Esta restricción repercute en el cálculo de otras funciones termodinámicas ligadas con la entropía, tales como la afinidad química (sección 12.13) y las constantes de los equilibrios químicos, en particular cuando se trata de calcularlas a partir de datos térmicos.

Tomando como base un gran número de resultados experimentales, Nernst (1906) llegó a la conclusión de que en el cero absoluto todas las transformaciones realizadas por un cuerpo químicamente puro y de densidad finita tienen lugar a entropía constante. Es evidente que no se podrá jamás comprobar experimentalmente este enunciado, por la imposibilidad de alcanzar el cero absoluto, pero los resultados obtenidos en sus proximidades justifican el principio de Nernst, llamado frecuentemente tercer principio de la termodinámica.

En virtud del principio de Nernst:

$$(S_2 - S_1)_{T=0} = 0 \quad [20.1]$$

20.2. Enunciado de Planck.—En 1910 Planck amplió el principio de Nernst con una hipótesis complementaria:

La entropía de todo cuerpo puro, de densidad finita, en equilibrio termodinámico es nula en el cero absoluto: $S_{T=0} = 0$.

Dicho de otro modo, la isoterma de temperatura $0^\circ K$ coincide con la adiabática de entropía cero. Esto significa que para $T \rightarrow 0$ la entropía deja de ser una función de estado para convertirse en un valor constante independiente de los parámetros de estado.

El principio de Nernst sólo afirmaba que la entropía permanecía constante en el cero absoluto. Planck, de acuerdo con las experiencias realizadas con cuerpos cristalinos, toma el cero absoluto como origen para la medida de entropías, asignándole en esas condiciones el valor cero. De este modo pueden calcularse entropías absolutas. En efecto, para una va-

riación de temperatura de 0 a T realizada sobre un cuerpo homogéneo de capacidad calorífica C será:

$$S_T - S_0 = \int_0^T \frac{C dT}{T}$$

y como $S_0 = 0$ resulta para el valor de la entropía absoluta:

$$S_T = \int_0^T \frac{C dT}{T} \quad [20.2]$$

ecuación que puede integrarse sencillamente si se conoce la función que liga C con T o bien realizando una integración gráfica de C en función de $\ln T$ y extrapolando los resultados experimentales hasta el cero absoluto. Esto nos permite calcular y tabular los valores absolutos de la entropía de una determinada sustancia.

Debe destacarse que, a pesar de su importancia, el tercer principio de la termodinámica es menos general que el principio cero, el 1.º y el 2.º principio. Al contrario que en éstos, el 3.º no da lugar a la definición de ningún parámetro fundamental, tal como t , U o S , y simplemente limita los valores de uno de ellos.

20.3. Inaccesibilidad del cero absoluto.—El enunciado de Planck indica explícitamente que la sustancia ha de ser pura y en equilibrio termodinámico. Si se trata, por ejemplo, de una mezcla de sustancias llevada al cero absoluto, la entropía no

será nula porque siempre existe presente la entropía de mezcla. Igualmente un vidrio, que puede considerarse como un líquido subenfriado, no se encuentra en equilibrio interno y, llevado al cero absoluto, posee una entropía positiva. Por estas razones Fowler y Guggenheim definieron el tercer principio como un *principio de inaccesibilidad del cero absoluto* (*móvil perpetuo de tercera clase*).

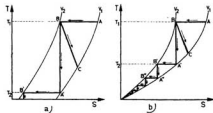


Fig. 20.1.—Diagramas TS : a) de una sustancia que no cumpliese el tercer principio: cero absoluto accesible; b) de una sustancia que cumple el tercer principio: cero absoluto inaccesible.

Es imposible idear un procedimiento capaz de reducir la temperatura de un sistema al cero absoluto utilizando un número finito de operaciones.

Este enunciado surge como una consecuencia inmediata del enunciado de Nernst. En efecto, sea un sistema definido por su temperatura absoluta

y su volumen (podría ser la presión, el campo magnético o cualquier otro parámetro). En un diagrama entrópico (fig. 20.1, a) representemos la evolución ABA' del sistema correspondiente «a medio ciclo de Carnot», o sea un proceso isoterma, AB , seguido de otro adiabático, BA' . La temperatura disminuye de T_1 a T_2 , mientras el volumen final sigue siendo igual que el inicial. A primera vista parece ser que el cero absoluto podría alcanzarse con un número finito de procesos isotermos y adiabáticos. Sin embargo, esto no es posible, ya que el principio de Nernst afirma que la variación de entropía asociada con cualquier proceso reversible isoterma tiende a cero al aproximarnos al cero absoluto, lo cual gráficamente significa que los tramos horizontales $AB, A'B', \dots$ de los sucesivos procesos isotermos van siendo cada vez menores y que en el cero absoluto las dos curvas V_1 y V_2 se aproximan hasta unirse como indica la figura 20.1, b). En consecuencia, para alcanzar el cero absoluto se requiere un número infinito de operaciones. La inaccesibilidad todavía es superior si consideramos cambios irreversibles, lo cual supondría procesos adiabáticos (BC) con aumentos de entropía. Por tanto, las posibilidades de alcanzar bajas temperaturas son más favorables cuando los procesos utilizados se aproximan a las condiciones de reversibilidad.

La inaccesibilidad del cero absoluto es independiente del segundo principio, pues éste sólo indica que no existe la posibilidad de una máquina de Carnot cuyo foco inferior esté a la temperatura del cero absoluto. Si es o no posible que una sustancia se aproxime a 0°K a partir de una temperatura más elevada es una cuestión distinta.

20.4. Consecuencias del tercer principio de la termodinámica.—a) *En el cero absoluto se anulan los valores específicos a presión y volumen constante de una sustancia homogénea de densidad finita.*

De la ecuación [20.2] resulta que para $T \rightarrow 0$ la capacidad calorífica debe tender a cero, ya que de lo contrario la integral divergería logarítmicamente en su límite inferior. En efecto, supongamos que para $T \rightarrow 0$ la capacidad calorífica no es nula, lo cual implica que C puede desarrollarse en serie de potencias con un término constante:

$$C = A + BT + \dots \quad [20.3]$$

Sustituyendo [20.3] en [20.2] resultará:

$$S_T = [A \ln T]_0^T + BT + \dots$$

serie que en primera aproximación constará de unos pocos términos. Por tanto, resultaría que a cualquier temperatura, $T \neq 0$, la entropía $S = +\infty$, lo cual contradice el teorema de Nernst, el cual admite que la entropía es finita a todas las temperaturas finitas, incluso en el caso límite $T = 0$. Por tanto, $C = 0$ para $T = 0$, en donde C puede significar C_p o C_v . Este resultado está de acuerdo con los hechos experimentales y con la teoría de Debye de los calores específicos de los sólidos, según la cual a bajas temperaturas C , tiende a cero según la ley T^3 .

b) *Los coeficientes de dilatación α y piezotérmico β de una sustancia condensada se anulan en el cero absoluto.*

TERCER PRINCIPIO DE LA TERMODINAMICA

La forma más directa de comprobar esta propiedad es aplicar las relaciones de Maxwell (sec. 12.5) a las fórmulas de definición de α y β :

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

$$\beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T$$

Las derivadas $(\partial S/\partial p)_T$ y $(\partial S/\partial T)_T$ son iguales a cero para $T = 0$, ya que $dS = 0$ en el cero absoluto.

El coeficiente de compresibilidad, en cambio, no es nulo cuando $T \rightarrow 0$, por ser $(dv/dp)_{T=0} \neq 0$.

c) En el cero absoluto las curvas de equilibrio de fases en coordenadas p, T son normales al eje de las presiones.

En efecto, de la fórmula de Clapeyron $dp/dT = (S_2 - S_1)/(v_2 - v_1)$ resulta al aplicar el teorema de Nernst $(S_2 - S_1)_{T=0} = 0$:

$$\lim (dp/dT)_{T=0} = 0 \quad [20.4]$$

resultado comprobado experimentalmente en los cambios de estado a muy bajas temperaturas. Obsérvese, por ejemplo, en la figura 13.8 que las curvas de fusión y vaporización del helio en el cero absoluto tienen tangentes horizontales.

d) El calor de transformación es nulo en el cero absoluto. Basta considerar que en una transformación reversible de un cuerpo puro el calor de transformación vale:

$$L = T (S_2 - S_1) \quad [20.5]$$

Para $T = 0$, como $(S_2 - S_1)_{T=0}$ no es infinito (según el teorema de Nernst vale cero), resulta $L = 0$.

e) En el cero absoluto la afinidad es igual al calor de reacción.

Según vimos en la sección 12.10 las afinidades químicas a v y p constantes en una reacción isotérmica valen, respectivamente:

$$\left. \begin{aligned} \alpha_1 &= F_1 - F_2 = U_1 - U_2 - T(S_1 - S_2) = Q' + T(S_2 - S_1) \\ \alpha_2 &= G_1 - G_2 = H_1 - H_2 - T(S_1 - S_2) = Q'_p + T(S_2 - S_1) \end{aligned} \right\} \quad [20.6]$$

que pueden resumirse en una sola:

$$\alpha = Q' + T(S_2 - S_1)_T \quad [20.7]$$

en donde $(S_2 - S_1)_T$ es la diferencia de entropías calculadas para el estado final e inicial de la transformación a la temperatura T .

Para $T = 0$, como $(S_2 - S_1)_T = 0$, resulta $\alpha_0 = Q'_0$.

Ya Berthelot había afirmado que el calor de reacción podía tomarse como medida de la afinidad o tendencia a reaccionar (*regla de Berthelot*), pero, como vemos, esto sólo se cumple exactamente en el cero absoluto. En

realidad, Berthelot atribuía a las funciones H y U la propiedad que pertenece realmente a G y F . Sólo en el cero absoluto se cumple que $\Delta F = \Delta U$ y $\Delta G = \Delta H$.

f) La curva que representa la afinidad de una reacción en función de la temperatura tiene tangente horizontal en el cero absoluto.

Recordando que $dF = -pdV - SdT$ y $dG = Vdp - SdT$ resulta en general:

$$\frac{\partial a}{\partial T} = S_2 - S_1 \quad [20.8]$$

y, por tanto, en el cero absoluto, $S_2 - S_1 = 0$ y $(\partial a / \partial T) = 0$.

g) En el cero absoluto el calor de reacción Q' posee una tangente horizontal.

De la ecuación de Gibbs [12.44] resulta:

$$\frac{\partial a}{\partial T} = \frac{a - Q'}{T}$$

que en el cero absoluto toma la forma $0/0$ por ser $a_0 = Q'_0$. Aplicando la regla de l'Hôpital:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{\partial a}{\partial T} = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{a - Q'}{T} = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{\partial a}{\partial T} - \lim_{T \rightarrow 0} \frac{\partial Q'}{\partial T}$$

de donde resulta:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{\partial Q'}{\partial T} = 0 \quad [20.9]$$

es decir, en el cero absoluto las funciones Q' y a no sólo son iguales, sino que ambas admiten una tangente horizontal (fig. 20.2).

h) La constante de indeterminación de la ecuación [12.45], utilizada en el cálculo de afinidades, es nula.

Expresando el calor de reacción Q' en serie de potencias:

$$Q' = Q'_0 + \alpha T + \beta T^2 + \gamma T^3 + \dots$$

y por tanto:

$$dQ'/dT = \alpha + 2\beta T + 3\gamma T^2 + \dots$$

resulta, al ser $\lim(dQ'/dT) = 0$ para $T \rightarrow 0$, $\alpha = 0$ y $Q' = Q'_0 + \beta T^2 + \gamma T^3 + \dots$. Sustituyendo este valor de Q' en la ecuación [12.37]:

$$a = -T \int Q' T^{-2} dT + KT$$

resulta:

$$a = Q'_0 - \beta T^2 - (1/2) \gamma T^3 - \dots + KT$$

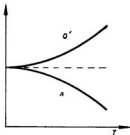


Fig. 20.2. — Afinidad y calor de reacción.

y por tanto:

$$da/dT = -2\beta T - (3/2) \gamma T^2 - \dots + K$$

Según hemos visto, $\lim (da/dT) = 0$ para $T = 0$, y por tanto, $K = 0$.
Es decir:

$$a = -T \int Q' T^{-2} dT \quad [20.10]$$

$$\left. \begin{aligned} Q' &= Q'_0 + \beta T^2 + \gamma T^3 + \dots \\ a &= Q'_0 - \beta T^2 - (1/2) \gamma T^3 - \dots \end{aligned} \right\} \quad [20.11]$$

que reduce el cálculo de afinidades a datos puramente térmicos.

20.5. Aplicación a los cambios de fase. — La entropía de un cuerpo sólido de masa m a la temperatura T vale:

$$S = \int_0^T \frac{m c'_p dT}{T}$$

siendo c'_p su calor específico a presión constante. Cuando el cuerpo pasa del estado sólido al estado líquido a la temperatura de fusión, T_f , absorbe el calor de fusión, L_f , por unidad de masa y su entropía aumenta en mL_f/T_f . Igualmente al pasar del estado líquido al estado de vapor el crecimiento de entropía es mL_v/T_v , siendo L_v el calor de vaporización a la temperatura T_v . En total, cuando un cuerpo pasa del cero absoluto a la temperatura T por encima del punto triple la expresión general de su entropía al estado gaseoso es:

$$S_g = \int_0^{T_f} \frac{m c'_p}{T} dT + \frac{mL_f}{T_f} + \int_{T_f}^T \frac{m c''_p}{T} dT + \frac{mL_v}{T_v} + \int_{T_v}^T \frac{m c'''_p}{T} dT$$

siendo c''_p y c'''_p los calores específicos a presión constante del estado líquido y gaseoso. Esta entropía, basada sólo en datos calorimétricos, sin referencia alguna a la estructura atómica del gas, se denomina *entropía calorimétrica*. En cambio, la fórmula $S = k \ln W$ define la *entropía estadística* que permite calcular la entropía de gases con ayuda de la información deducida de los estados de rotación y vibración de sus moléculas, sin referencia alguna a la existencia de los estados sólido y líquido. Lo maravilloso es que ambos caminos conducen al mismo resultado.

Si hubiésemos pasado directamente del estado sólido al gaseoso a una presión inferior a la del punto triple el crecimiento de entropía en el proceso de sublimación sería mL_s/T_s , siendo L_s el calor de sublimación a la temperatura de sublimación. La entropía total a la temperatura T sería:

$$S_g = \int_0^{T_s} \frac{m c'_p dT}{T} + \frac{mL_s}{T_s} + \int_{T_s}^T \frac{m c'''_p dT}{T}$$

Operando justamente a la presión del punto triple resultaría $T_s = T_v = T_t$ y las dos expresiones anteriores serían iguales. Identificándolas resulta:

$$L_s = L_f + L_v \quad [20.12]$$

es decir, en el punto triple el calor de sublimación es igual a la suma de los de fusión y vaporización.

20.6. Cálculo de entropías absolutas en un gas perfecto. La constante química.—La expresión de la entropía de un gas ideal clásico:

$$s = s_0 + C_p \ln T - R \ln p \quad [20.13]$$

no satisface el teorema de Nernst, ya que para $T \rightarrow 0$ no resulta $s \rightarrow 0$, sino $s \rightarrow -\infty$. Esto indica que a bajas temperaturas no debe comportarse según la ley $pV = RT$, que utilizamos para deducir [20.13], sino de un modo distinto. Esta discrepancia de un gas ideal frente a las leyes clásicas se denomina *degeneración*.

No obstante, el teorema de Nernst permite resolver el problema del cálculo de las entropías absolutas de un gas perfecto mediante la introducción de una magnitud denominada *constante química*. En efecto, consideremos un gas monoatómico suficientemente diluido para ser considerado ideal, en equilibrio con la fase líquida. La variación de entropía que tiene lugar en el cambio de fase líquido-vapor a la temperatura T será:

$$\frac{L}{T} = s'' - s' = (s''_0 + c''_p \ln T - R \ln p) - \int_0^T \frac{C'_p dT}{T}$$

en donde se ha tenido en cuenta [20.13] y el teorema de Nernst. L es el calor de vaporización a la temperatura T .

La ecuación anterior puede escribirse también en la forma:

$$\frac{L}{RT} = \frac{s''_0}{R} + \frac{C''_p}{R} \ln T - \ln p - \frac{1}{R} \int_0^T \frac{C'_p dT}{T}$$

El término s''_0/R recibe el nombre de *constante química* del gas y se representa con la letra i . Denominando y a los restantes términos del segundo miembro nos queda:

$$y = -(L/RT) + i \quad [20.14]$$

Para determinar i a partir de las medidas de calores molares y de la presión de vapor se calcula la expresión:

$$y = \ln p - \frac{C''_p}{R} \ln T + \frac{1}{R} \int_0^T \frac{C'_p dT}{T}$$

y se representa gráficamente en función de $1/T$. Teniendo en cuenta [20.14] la gráfica será una línea recta cuya ordenada en el origen es i y de cuya pendiente puede deducirse L .

Determinado i resulta $s''_i = Ri$ y con ello la entropía específica de un gas perfecto vale:

$$s = C_p \ln T - R \ln p + Ri \quad [20.15]$$

20.7. Interpretación estadística del tercer principio. — En la sección 10.10 dimos una interpretación estadística de la entropía como medida del desorden de un sistema. Al tender la temperatura a cero la entropía también tiende a cero, y por tanto, todos los sistemas alcanzan el máximo ordenamiento posible. En un sólido perfecto en el cero absoluto todas las moléculas se encuentran en su estado de energía mínima y se disponen de una manera definida en el cristal. Un ejemplo rotundo de esta realidad lo encontramos en un gran número de sustancias magnéticas; por debajo de la temperatura de Curie las sustancias se encuentran en estado ferromagnético, con los imanes elementales en disposición paralela y ordenada, mientras que a temperaturas superiores el orden es inferior y la sustancia se comporta como paramagnética (véase sec. 17.8).

Quando la temperatura desciende el cuerpo tiende a un estado de energía mínima que corresponde al orden perfecto, al cual se opone la agitación térmica molecular, que produce desorden, y por tanto, aumento de entropía. En cada caso el estado del sólido resulta de una situación de compromiso entre estas dos tendencias antagónicas.

El hecho de que la entropía sea nula en el cero absoluto está conectado con la naturaleza cuántica de los sistemas reales. A 0°K un sistema en equilibrio se encuentra en un estado único completamente determinado con energía mínima. Desde el punto de vista cuántico este estado no puede estar *degenerado* (descompuesto en dos o más estados cuánticos). La probabilidad termodinámica de tal estado, W , es igual a la unidad. Por tanto, de acuerdo con la fórmula de Boltzmann, $S = k \ln W$, resulta para $T = 0$ la entropía $S = 0$.

EJERCICIOS

1. Calcúlese la afinidad química a la temperatura T de la transformación del azufre rómbico en monoclinico, así como la temperatura de equilibrio, sabiendo que el calor de transformación varía con T según la ecuación $Q' = 50'4 + 3'69 \cdot 10^{-4} T^2$. (R. $a = -50'4 - 3'69 \cdot 10^{-4} T^2$; $T_1 = 369'5^\circ\text{K}$.)
2. Demuéstrese que la pendiente a la curva de sublimación en un diagrama pT es mayor que la de vaporización de la misma sustancia en el punto triple.
3. Demuéstrese que en el cero absoluto la tensión superficial de un líquido y la f. e. m. de una pila no dependen de la temperatura.
4. Constrúyase en diagrama TS un ciclo de Carnot con un foco a la temperatura T_1 y otro a la temperatura $T_2 = 0$. ¿Qué contradicción resulta al aplicar la ecuación $\int \delta Q/T = 0$ a dicho ciclo? (R. $Q/T_1 = 0$, siendo $Q \neq 0$ y $T_1 \neq 0$.)
5. La temperatura del punto triple del amoníaco es $195'2^\circ\text{K}$. En ese mismo punto los calores latentes de sublimación y vaporización del amoníaco son, respectivamente, $L_s = 441 \text{ cal/g}$. y $L_v = 360 \text{ cal/g}$. Determinense las ecuaciones $\ln p \text{ (mm. Hg)} = A + (B/T)$ para las presiones de vapor del NH_3 sólido y líquido, sabiendo que para el caso del amoníaco líquido $A = 19'5$. [R. $\ln p = 23'5 - (3757/T)$; $\ln p = 19'5 - (3076/T)$.]

21.1. Función de Gibbs de una mezcla de gases ideales.—Por tratarse de una función extensiva, la entalpía libre de Gibbs de una mezcla de gases ideales inertes será:

$$G = \sum n_i g_i^0 \quad [21.1]$$

en donde n_i es el número de moles de la especie i en la mezcla y g_i^0 el *potencial standard molar de Gibbs* del gas i referido a la presión parcial p_i , o sea:

$$g_i^0 = u_i - TS_i + RT \quad [21.2]$$

Recordando que:

$$u_i = (C_v)_i T + u_{0i} \quad [21.3] (*)$$

$$s_i = (C_p)_i \ln T - R \ln p_i + s_{0i} \quad [21.4] (*)$$

y teniendo en cuenta las propiedades de una mezcla de gases ideales (secciones 6.4 y 6.5), resulta:

$$G = \sum n_i [(C_v)_i T + u_{0i} - T(C_p)_i \ln T + RT \ln p_i - Ts_{0i} + RT] \quad [21.5]$$

Por otra parte, la presión parcial p_i del gas i puede sustituirse por el valor:

$$p_i = p \frac{n_i}{\sum n_i} = px_i \quad [21.6]$$

siendo p la presión total de la mezcla y x_i la fracción molar de la especie i , y teniendo en cuenta que para un mol del gas i se cumple:

$$(C_v)_i = (C_p)_i - R \quad [21.7]$$

resulta sustituyendo en [21.5]:

$$G = \sum n_i (g_i + RT \ln x_i) \quad [21.8]$$

en donde:

$$g_i = (C_p)_i T - T(C_p)_i \ln T + RT \ln p + u_{0i} - Ts_{0i} \quad [21.9]$$

(*) u_{0i} y s_{0i} son constantes arbitrarias para un mol de la especie i que dependen del estado del gas en las condiciones a partir de las cuales se mide la energía interna y la entropía.

representa la entalpía libre (o potencial químico) de un mol del gas i a la misma presión y temperatura de la mezcla, como se comprueba haciendo $n_i = 1$, $x_i = 1$, en [21.8]. Comparando [21.1] y [21.8] resulta, evidentemente:

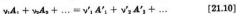
$$g^0_i(p_i, T) = g_i(p, T) + RT \ln x_i$$

Cuando $x_i = 1$ (gas puro), ambos potenciales g_i y g^0_i coinciden.

21.2. Condición de equilibrio químico. Ley de acción de masas.—Hasta ahora hemos supuesto que los componentes de la mezcla en consideración eran químicamente inertes unos con respecto a otros. No obstante, la ecuación [21.8], que representa la función de Gibbs de un sistema gaseoso, nos sirve de punto de partida para determinar las condiciones de equilibrio de una mezcla gaseosa cuyos componentes reaccionen químicamente. En efecto, si se mantiene la temperatura y la presión constantes, el equilibrio vendrá determinado por la condición de ser mínima la entalpía libre, en cuyo momento la reacción química tiene lugar reversiblemente en ambas direcciones simultáneamente y a la misma velocidad. Por tanto, considerando que en el equilibrio se produce un cambio virtual en el número de moles de las distintas especies moleculares presentes, por ser isotermo e isobaro le corresponderá una variación nula de G , o sea:

$$\delta G = 0$$

Supongamos que la reacción química que tiene lugar entre los gases de la mezcla es:



en donde v_1, v_2, \dots son los números enteros de moléculas de los gases de fórmulas A_1, A_2, \dots que intervienen en la reacción y v'_1, v'_2, \dots los números de moléculas de los gases resultantes de fórmulas A'_1, A'_2, \dots . En forma abreviada podríamos escribirla así:

$$\sum v_i A_i = 0$$

en donde conviene atribuir signo positivo a los coeficientes v'_1, v'_2, \dots que figuran en el segundo miembro de la reacción química y signo negativo a los v_1, v_2, \dots que están en el primer miembro. Por ejemplo, en la reacción $\text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2$ sería $v_{\text{CO}_2} = -1$, $v_{\text{CO}} = 1$, $v_{\text{O}_2} = \frac{1}{2}$, $v = \sum v_i = 1/2$.

Al producirse el proceso químico virtual mencionado (infinitesimal) el número de moles de A_1, A_2, \dots consumidos, $\delta n_1, \delta n_2, \dots$ serán proporcionales a v_1, v_2, \dots y el número de moles de productos formados, $\delta n'_1, \delta n'_2, \dots$ serán igualmente proporcionales a los coeficientes, v'_1, v'_2, \dots o sea, se cumplirá:

$$-\frac{\delta n_1}{v_1} = -\frac{\delta n_2}{v_2} = \dots = \frac{\delta n'_1}{v'_1} = \frac{\delta n'_2}{v'_2} = \dots = d\xi$$

siendo ξ una constante para cada reacción química que se denomina *grado de avance de la reacción*.

Aplicando la condición de equilibrio $\delta G = 0$ a la ecuación [21.8], teniendo en cuenta que $\delta g_i = 0$, por ser g_i función exclusiva de T y p , resulta:

$$\delta G = \sum (g_i + RT \ln x_i) \delta n_i + \sum n_i RT \delta x_i / x_i = 0$$

El segundo término es nulo; en efecto, por ser $n_i/x_i = n$ (número total de moles), se cumple:

$$\sum n_i RT \frac{\delta x_i}{x_i} = nRT \sum \delta x_i = nRT \delta \sum x_i = nRT \delta (1) = 0$$

Por consiguiente, la condición de equilibrio queda reducida a:

$$\sum (g_i + RT \ln x_i) \nu_i = 0 \quad [21.11]$$

en donde hemos sustituido δn_i por ν_i por tratarse de números proporcionales. Esta ecuación puede también escribirse en la forma:

$$\sum \nu_i \ln x_i = - (1/RT) \sum \nu_i g_i \quad [21.12]$$

Si consideramos que el segundo miembro de [21.12] es constante para cada presión y temperatura podemos escribir, desarrollando los sumatorios:

$$\begin{aligned} \nu'_1 \ln x'_1 + \nu'_2 \ln x'_2 + \dots - \nu_1 \ln x_1 - \nu_2 \ln x_2 - \dots = \\ = - \frac{\nu'_1 g'_1 + \nu'_2 g'_2 + \dots - \nu_1 g_1 - \nu_2 g_2 - \dots}{RT} = \ln K_x \end{aligned} \quad [21.13]$$

expresión que define la *ley de acción de masas* y en donde K_x es la *constante de equilibrio*. El subíndice x indica que está definida por medio de las fracciones molares de las especies que intervienen en la reacción en el equilibrio.

En forma antilogarítmica, la ecuación [21.13] suele expresarse en la forma más conocida:

$$\frac{x_1^{\nu'_1} \cdot x_2^{\nu'_2} \cdot \dots}{x_1^{\nu_1} \cdot x_2^{\nu_2} \cdot \dots} = K_x \quad [21.14]$$

Así, en el ejemplo propuesto sería $x_{\text{CO}} \cdot x_{\text{O}_2}^{1/2} / x_{\text{CO}_2} = K_x$. Obsérvese que la constante K_x del equilibrio de esta reacción no es la misma que la constante K' , para la reacción $\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2$, ya que los reactivos y los productos han intercambiado sus puestos, resultando $K' = 1/K_x$. También varía si la reacción se expresa en la forma $2\text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO} + \text{O}_2$, pues entonces resultaría para la constante de equilibrio un valor igual a K_x^2 . La especificación del número de moles es, por tanto, esencial.

Teniendo en cuenta que la función de Gibbs de los reactivos es $\sum G_r = \nu_1 g_1 + \nu_2 g_2 + \dots$ y la de los productos resultantes de la reacción $\sum G_p = \nu'_1 g'_1 + \nu'_2 g'_2 + \dots$ resulta $\Delta G = \sum G_p - \sum G_r$, y según [21.13].

$$- \frac{\Delta G}{RT} = \ln K_x \quad [21.15]$$

o sea:

$$K_x = e^{-\Delta G/RT} \quad [21.16]$$

ecuación muy importante que relaciona la constante de equilibrio de la reacción con la variación total de la función de Gibbs y la temperatura.

21.3. Otras formas de la ley de las masas.—La ley de las masas puede referirse también a las presiones parciales de los gases que intervienen en la mezcla. En efecto, escribiendo la ecuación [21.14] en forma de un productorio:

$$\prod x_i^{\nu_i} = K_x \quad [21.17]$$

y recordando que $x_i = p_i/p$ resulta:

$$\prod p_i^{\nu_i} = p^{\nu} K_x = K_p \quad [21.18]$$

en donde $\nu = \sum \nu_i$ representa la variación total del número de moles del sistema, tomados con signo positivo si corresponden a sustancias del segundo miembro de la reacción y con signo negativo si pertenecen al primer miembro. Esta ecuación representa la *ley de las masas referida a presiones parciales*. K_p es la constante de equilibrio de presiones. Coincide con K_x para $p = 1$ atm o cuando $\nu = 0$.

La ley de las masas puede también expresarse utilizando las concentraciones de volumen (moles por litro). Llamando c_i a la concentración en volumen del gas i , si V es el volumen total ocupado por la mezcla será:

$$c_i = \frac{n_i}{V} = \frac{x_i \sum n_i}{V} = \frac{p}{RT} x_i \quad [21.19]$$

Sustituyendo este valor de x_i en [21.17] tenemos:

$$\prod c_i^{\nu_i} = \left(\frac{p}{RT}\right)^{\nu} K_x = K_c \quad [21.20]$$

que es la *ley de las masas referida a concentraciones en volumen*. K_c es la constante de equilibrio correspondiente y su relación con K_x viene dada por [21.20]. Teniendo en cuenta [21.18] vemos que entre K_p y K_c existe la relación:

$$K_p = K_c (RT)^{\nu} \quad [21.21]$$

Como normalmente la presión se mide en atmósferas y la concentración en volumen en mol/lit, las dimensiones de K_p son [atm] $^{\nu}$, y las de K_c , [mol/lit] $^{\nu}$. Por tanto, para que E sea consecuente con estas unidades deberá expresarse en atm · lit/mol · °K. Por ejemplo, si K_c para el equilibrio del amoníaco en la ecuación $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$, es 0'50 a 400° C,

$$K_p = 0'50 (0'082 \times 673)^{-2} = 1'64 \cdot 10^{-4} \text{ atm}^{-2}$$

21.4. **Influencia de los cambios de temperatura sobre el equilibrio.**— La ecuación [21.13] puede escribirse en forma simplificada:

$$\ln K_p = -(1/RT) \sum v_i g_i \quad [21.22]$$

Para estudiar la influencia de los cambios de temperatura sobre el equilibrio derivemos respecto a T la ecuación anterior, manteniendo constante la presión:

$$\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{RT^2} \sum v_i g_i - \frac{1}{RT} \sum v_i \left(\frac{\partial g_i}{\partial T} \right)_p \quad [21.23]$$

y recordando que $g_i = u_i - Ts_i + pv_i$, y que $(\partial g_i / \partial T)_p = -s_i$, resulta:

$$\left[\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right]_p = \frac{\sum v_i g_i}{RT^2} + \frac{\sum v_i s_i}{RT} = \frac{\sum v_i (u_i + pv_i)}{RT^2}$$

El sumatorio del último miembro representa la diferencia entre las entalpías de los productos finales e iniciales, o sea el calor absorbido a presión constante en la reacción:

$$\left[\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right]_p = \frac{Q_p}{RT^2} \quad [21.24]$$

que define la llamada *isobara* o *ley de Van't Hoff*, una de las más importantes de la termodinámica química.

Si $Q_p < 0$ (reacción exotérmica) $(\partial \ln K_p / \partial T)_p$ será negativa, y K_p disminuirá al aumentar la temperatura (fig. 21.1). Esto significa que en la ecuación que expresa la ley de las masas [21.14] disminuye el numerador (concentraciones de los productos de la reacción) y aumenta el denominador (concentraciones de las especies reactantes), es decir, la reacción retrocede. Si la reacción es endotérmica ocurrirá lo contrario. En un sistema gaseoso en equilibrio, al aumentar la temperatura, el equilibrio se desplaza en el sentido en que la reacción es endotérmica.

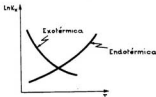


Fig. 21.1. — Variación de la constante de equilibrio con la temperatura.

Si $Q_p = 0$ (calor de reacción nulo), de acuerdo con la ley de Van't Hoff, el equilibrio químico es independiente de la temperatura. La ecuación [21.24] puede también expresarse en la forma:

$$d \ln K_x = \frac{Q_p}{RT^2} dT = \frac{-Q_p}{R} d\left(\frac{1}{T}\right)$$

es decir:

$$\frac{d \log K_x}{d(1/T)} = \frac{-Q_p}{2.3 R} \quad [21.25]$$

Por tanto, basta representar gráficamente $\log K_x$, en función de $1/T$, para deducir el valor de Q_p , a partir de la pendiente de la curva.

La ley de Van't Hoff puede también utilizarse para el cálculo de constantes de equilibrio. En un pequeño intervalo de temperaturas Q_p puede considerarse constante, y entonces, integrando [21.24], resulta:

$$\ln K_{x,2} - \ln K_{x,1} = \frac{Q_p}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad [21.26]$$

lo que permite calcular $K_{x,2}$ a la temperatura T_2 , si se conoce $K_{x,1}$, a la temperatura T_1 .

Si se opera con K_p , teniendo en cuenta [21.18], se tiene igualmente $\ln K_p = \ln K_x + \nu \ln p$, y por tanto:

$$\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial T} \right)_p = \frac{Q_p}{RT^2}$$

Esta ecuación presenta una analogía formal con la de Clapeyron aplicada a un cambio de fase cuyo estado final sea el vapor (sec. 13.3). Las dos ecuaciones coinciden sustituyendo K_p por p y el calor de reacción Q_p por el calor latente molar.

21.5. Influencia de los cambios de presión sobre el equilibrio. — Derivando la ecuación [21.22] respecto a la presión, manteniendo constante la temperatura resulta:

$$\left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial p} \right)_T = -\frac{1}{RT} \sum \nu_i \left(\frac{\partial g_i}{\partial p} \right)_T \quad [21.27]$$

Como el único término de g_i [21.9] que depende de la presión es $RT \ln p$, resulta:

$$\left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial p} \right)_T = -\frac{1}{RT} \sum \nu_i \frac{RT}{p}$$

y teniendo en cuenta que la expresión $\sum \nu_i RT/p$ representa el incremento de volumen ΔV cuando la reacción tiene lugar en la dirección indicada por la ecuación [21.10], tenemos:

$$\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial p} \right)_T = - \frac{\Delta V}{RT} = - \frac{\sum v_i}{p} = - \frac{v}{p} \quad [21.28]$$

Consecuencia inmediata es que K_p resulta ser independiente de la presión. En efecto, de la relación $\ln K_p = \ln K_s + v \ln p$, resulta, teniendo en cuenta [21.28]:

$$\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial p} \right)_T = - \frac{v}{p} + \frac{v}{p} = 0$$

Si $\Delta V > 0$, al aumentar la presión la reacción se desplaza, de tal modo que disminuye K_s : la reacción retrograda; si $\Delta V < 0$, aumenta K_s y la reacción avanza. En ambos casos la reacción se desplaza en el sentido en que hay contracción de volumen.

Así, en la reacción $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}_2 + \text{O}_2$, el volumen molar aumenta de 2 a 3 y un aumento de presión da lugar a un incremento en la concentración del vapor de agua. Igualmente la síntesis del amoníaco $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$, se favorece aumentando la presión. Si la reacción se verifica sin cambio de volumen la presión no interviene para nada en la constante de equilibrio. En el caso de la mezcla $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2\text{HCl}$, $\Delta V = 0$, y el equilibrio depende sólo de la temperatura.

21.6. Principio de Le Chatelier.—La variación del equilibrio a consecuencia de los cambios de temperatura [21.24] y de presión [21.28] es una consecuencia lógica del principio general de Le Chatelier: *Cualquier influencia externa que perturba el equilibrio de un cuerpo induce en él procesos que tienden a disminuir los efectos de esta influencia.* Por esta razón si el equilibrio se perturba con un aumento de presión el volumen del sistema disminuye, ya que esta disminución estimula los procesos que tienden a oponerse al incremento de presión.

Los catalizadores químicos no modifican nunca la constante de equilibrio. Solamente provocan que el estado de equilibrio se alcance más rápidamente.

EJERCICIOS

1. Determinese la constante de equilibrio K , de la reacción $\text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_3$, a 1.000°K , sabiendo que la constante de presiones a la misma temperatura es $K_p = 1.85 (\text{atm})^{-1/2}$.

2. A partir de la isobara de Van't Hoff demuéstrase que si se han medido dos valores de K_s , por ejemplo, K'_s y K''_s , a dos temperaturas próximas se cumple que el calor medio de reacción en ese intervalo es:

$$Q_p = 4.57 \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} \log \frac{K'_s}{K''_s}$$

3. En la reacción de formación del gas de agua $\text{H}_2\text{O} + \text{CO} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$, se alcanza el equilibrio a la temperatura de 1.259°K . La composición molecular en el equilibrio es de 0.7 moles de CO_2 , 0.46 moles de CO , 0.46 moles de H_2O y 0.36 moles de H_2 . Determinese la constante de equilibrio K_p . (R. $K_p = 1.591$.)

EQUILIBRIO DE UNA MEZCLA DE GASES

4. En la esterificación ácido + alcohol \rightleftharpoons éster + agua de una mezcla equimolecular de ácido y alcohol se alcanza el equilibrio cuando han reaccionado los 2/3 de los reactivos. Calcúlese K_p . (R. $K_p = 4$.)

5. La constante de equilibrio de formación del amoníaco $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ es de $7 \cdot 07 \cdot 10^{-4}$ a $350^\circ C$ y $4 \cdot 57 \cdot 10^{-4}$ a $450^\circ C$. ¿Cuál es el calor medio de reacción en este intervalo de temperaturas?

6. ¿Cómo se modificaría la ley de las masas si en lugar de considerar un equilibrio isotermo e isobaro se tratase de un equilibrio a T y V constantes y qué forma tomaría la isobara de Van't Hoff? (R. $(\partial \ln K_p / \partial T)_p = \Delta U / RT^2$.)

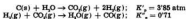
7. ¿Qué forma toma la ecuación (21.15) si ΔG se expresa en kilocalorías, la reacción se refiere a $25^\circ C$ y se toman logaritmos decimales? (R. $\log K_p = -\Delta G / 1.37$.)

8. Dadas las reacciones químicas



indicar cómo se favorece a presión constante: 1.º, la descomposición del IH; 2.º, la preparación del NO.

9. Calcular el valor de la constante de equilibrio de presiones de la reacción $C(s) + CO_2(g) \rightarrow 2CO(g)$ teniendo en cuenta los valores correspondientes de las siguientes reacciones:



[R. $K_p = K'$, $K'' = 1.94 \text{ atm}$.]

10. Escribir la relación diferencial que define el grado de avance de la reacción $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$.

11. ¿Qué efecto sobre la concentración de equilibrio produce: a) un incremento de temperatura; b) un incremento de presión sobre la reacción química $CO_2(g) + 2H_2(g) \rightleftharpoons CH_3OH(g) + \text{calor}$? (R. a) decrece el CH_3OH ; b) aumenta el CH_3OH .)

22.1. Disoluciones diluidas. — Cuando uno de los constituyentes de una disolución es mucho más abundante que los restantes se dice que la disolución es *diluida*. El primero se llama *disolvente*, y los restantes, *solutos*.

En una disolución diluida las moléculas del soluto son tan escasas que difícilmente experimentarán interacciones entre ellas, y su comportamiento puede semejar al de un gas perfecto encerrado en el volumen del disolvente.

Con esta hipótesis admitiremos que la entalpía libre de Gibbs del soluto en la disolución diluida es exactamente la misma que tendría si se encontrase en igual proporción en una mezcla de gases ideales, y por tanto, la entalpía libre de una disolución diluida será (véase sec. 21.1):

$$G = \sum n_j (g_j + RT \ln x_j) \quad [22.1]$$

en donde $g_j = u_j - Ts_j + pv_j$, entalpía libre del soluto j en la disolución, depende de la presión, de la temperatura y de la naturaleza del soluto y disolvente, pero no de la concentración.

22.2. Condición de equilibrio. — Apliquemos el mismo razonamiento que seguimos en el caso de una mezcla de gases perfectos (sec. 21.2). Para ello consideremos una transformación elemental virtual:

$$\sum v_j A_j = 0 \quad [22.2]$$

en donde las A_j representan las diferentes sustancias y v_j las variaciones experimentadas por los números de moles respectivos (o bien números proporcionales a los mismos) con el mismo convenio de signos que en la mezcla de gases. La condición de equilibrio se determinará expresando que el potencial de Gibbs pasa por un mínimo, es decir: $\delta G = 0$, y por tanto, de [22.1] resulta:

$$\sum (g_j + RT \ln x_j) v_j = 0 \quad [22.3]$$

o bien:

$$\sum v_j \ln x_j = - \frac{\sum v_j g_j}{RT} = \ln K \quad [22.4]$$

ecuación análoga a la ley de las masas, deducida para las mezclas gaseosas.

22.3. **Influencia de la temperatura y la presión sobre el equilibrio.**—Derivando la ecuación [22.4] respecto a la temperatura y respecto a la presión, resulta sucesivamente:

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_p = \frac{Q_p}{RT^2} \quad [22.5]$$

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_T = -\frac{\Delta V}{RT} \quad [22.6]$$

ecuaciones análogas, respectivamente, a las de Van't Hoff, que se aplicaban a las mezclas gaseosas [21.24] y [21.28].

22.4. **Ebulloscopia y crioscopia.**—Sea un sistema formado por n_0 moles de disolvente de peso molecular M_0 , en el que hay disueltos n_1, n_2, \dots moles de solutos de peso molecular M_1, M_2, \dots y supongamos que existen n'_0 moles de disolvente en fase de vapor con un peso molecular distinto M'_0 . Como se supone que el soluto no puede pasar a la fase gaseosa, imaginemos una transformación virtual en la que un mol de disolvente pasa del estado líquido al de vapor. De acuerdo con el convenio de signos para la variación del número de moles, será:

$$v_0 = -1 \quad v_1 = v_2 = \dots = 0 \quad v'_0 = M_0/M'_0$$

Si no varía el peso molecular del disolvente al pasar a la fase gaseosa sería $v'_0 = 1$; si en el estado de vapor es la mitad que en el estado líquido (por ejemplo, $F_2H_2 \rightleftharpoons 2FH$) $v'_0 = 2$, etc.

Aplicando la ley de las masas $\sum v_i \ln x_i = \ln K$ a este equilibrio sería:

$$-1 \ln x_0 + \frac{M_0}{M'_0} \ln x'_0 = \ln K \quad [22.7]$$

Como $x'_0 = 1$, por tratarse de una sola sustancia (el disolvente) en la fase vapor, queda:

$$\ln K = \ln (1/x_0)$$

y por ser $x_0 = n_0/(n_0 + n_1 + n_2 + \dots)$ resulta:

$$\ln K = \ln \left(1 + \frac{n_1}{n_0} + \frac{n_2}{n_0} + \dots \right) \approx \frac{n_1 + n_2 + \dots}{n_0} \quad [22.8]$$

en donde la aproximación realizada se justifica por tratarse de una disolución diluida, y por tanto, n_1, n_2, \dots son números muy pequeños frente a n_0 .

Si suponemos que las concentraciones de las sustancias disueltas van

disminuyendo, la disolución será cada vez más diluida y en el límite tendríamos disolvente puro en ambas fases, $n_1 + n_2 + \dots = 0$ y:

$$\ln K_s = 0 \quad [22.9]$$

Como la constante K sólo depende de la presión y de la temperatura, la ecuación última representa la relación que existe entre la temperatura, T , y la presión de vapor, p , del equilibrio entre las dos fases del disolvente puro. A la presión atmosférica, T_s será la temperatura de ebullición. Si disolvemos n_1, n_2, \dots moles de soluto la ecuación [22.9] se convierte en la [22.8] y los valores de T y p serán distintos a los que corresponden al disolvente puro.

Aplicando la fórmula de los incrementos finitos de Lagrange a la función $\ln K(p, T)$, resulta:

$$\ln K(p, T) = \ln K_s(p_s, T_s) + (T - T_s) \left(\frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_0 + (p - p_s) \left(\frac{\partial \ln K}{\partial p} \right)_0 + \dots$$

y sustituyendo los valores conocidos [22.5], [22.6] y [22.8] resulta:

$$\frac{n_1 + n_2 + \dots}{n_s} = (T - T_s) \frac{Q_{vap}}{RT_s^2} - (p - p_s) \frac{\Delta V}{RT} \quad [22.10]$$

siendo Q_{vap} el calor molar de vaporización absorbido al pasar un mol del disolvente de la fase líquida a la fase vapor a presión constante.

Si mantenemos la presión constante, $p = p_s$, la ecuación anterior se convierte en:

$$T - T_s = \Delta T = \frac{n_1 + n_2 + \dots}{n_s} \left(\frac{RT_s^2}{Q_{vap}} \right) \quad [22.11]$$

que nos da el aumento de la temperatura de ebullición experimentada por un disolvente de calor molar de vaporización Q_{vap} al disolver n_1, n_2, \dots sustancias en su seno.

Para el caso particular en que sólo hay n_1 moles de soluto disueltos en n_s de disolvente, e introduciendo la concentración, C , en moles por litro, resulta:

$$C = \frac{n_1}{M_s n_s / \rho} \text{ moles/l} \quad [22.12]$$

siendo ρ la densidad del disolvente expresada en gramos/l. Sustituyendo en [22.11] el valor de n_1/n_s deducido de la ecuación anterior resulta:

$$\Delta T = C \frac{RT_s^2}{\rho L_{vap}} = K_e C \quad [22.13]$$

siendo $L_{vap} = Q_{vap}/M_s$ el calor de vaporización por unidad de masa de disolvente y $K_e = RT_s^2/\rho L_{vap}$ la constante ebulloscópica que representa el au-

DISOLUCIONES DILUIDAS

mento del punto de ebullición que experimenta una disolución en la que existe un mol cualquiera de soluto por litro de disolvente. Es una característica de cada disolvente.

Para el agua, por ejemplo, $T_0 = 373^\circ \text{K}$, $L_{\text{vap}} = 538 \text{ cal/g} = 2249 \text{ joules/g}$, $\rho = 1000 \text{ g/l}$. Por tanto:

$$K_b = \frac{8.31 \cdot 373^2}{1000 \cdot 2249} \approx 0.52 \text{ grad l mol}^{-1}$$

Puede repetirse el razonamiento para el equilibrio entre la disolución y el disolvente en estado sólido, sustituyendo el calor de vaporización, L_{vap} , por el calor de fusión, L_f , resultando:

$$\Delta T = -C \frac{RT_0^2}{\rho L_f} = -K_c \cdot C \quad [22.14]$$

en donde T_0 representa ahora la temperatura de solidificación y el signo menos es debido a que el disolvente cede calor al solidificarse, $L_f < 0$; K_c es la constante crioscópica y representa la disminución de temperatura de congelación que experimenta una disolución de un mol por litro de disolvente con independencia de la naturaleza del soluto.

Para el caso del agua, $T_0 = 273^\circ \text{K}$, $L_f = 80 \text{ cal/g} = 334 \text{ joules/g}$ y $\rho = 1000 \text{ g/l}$; por consiguiente:

$$K_c = \frac{8.31 \cdot 273^2}{1000 \cdot 334} \approx 1.86 \text{ grad l mol}^{-1}$$

Para usos prácticos es mejor disponer las fórmulas [22.13] y [22.14] en la forma:

$$\Delta T = KC = K \frac{n_1}{V} = \frac{KN}{N_A V} = K \frac{m_1}{M_1 V} \quad [22.14, a]$$

en donde N es el número de moléculas del soluto, N_A el número de Avogadro y K representa, según el caso, K_b o K_c . De este modo, midiendo experimentalmente el ascenso de temperatura de ebullición (*ebullioscopia*) o la disminución del punto de congelación (*crioscopia*) de un volumen, V , de disolvente en el que se ha disuelto cierta cantidad m_1 de soluto, puede determinarse la masa molecular, M_1 , de este último.

No hay que olvidar que las fórmulas [22.13] y [22.14] se aplican exactamente a disoluciones infinitamente diluidas. Por ello, para medidas de gran exactitud hay que repetir las medidas crioscópicas o ebullioscópicas para diferentes valores de la concentración n_1/n_0 y se representan sobre un gráfico los valores de ΔT en función de n_1/n_0 . Extrapolando para $n_1/n_0 = 0$ se obtiene el verdadero valor de ΔT .

Si la sustancia que se disuelve es un electrólito, la aplicación directa de las fórmulas crioscópicas o ebullioscópicas conduce al cálculo de pesos moleculares inferiores a los

reales. Esto es debido a que el descenso crioscópico o el aumento ebulloscópico depende realmente del número de partículas que hay disueltas, y en el caso de los electrólitos se produce un fenómeno de disociación según el cual aumenta este número. En efecto, si llamamos α al grado de disociación, o fracción de moléculas disociadas, y $N = \alpha N_0$, el número de moléculas reales existentes en α moles disueltos, el número de moléculas disociadas será $N\alpha$, y si cada una se disocia en β partículas habrá $N\alpha\beta$. Como el número de moléculas sin disociar es $N - N\alpha$, en total el número de partículas será:

$$N\alpha\beta + N - N\alpha = N [1 + (\beta - 1)\alpha]$$

El factor $i = [1 + (\beta - 1)\alpha]$ se denomina *factor de Van't Hoff*, y su empleo en las fórmulas crioscópicas o ebulloscópicas permite la determinación del grado de disociación cuando el peso molecular es conocido, pues β depende de la constitución de la molécula.

La ecuación [22.14, a] debe, por tanto, escribirse en la forma:

$$\Delta T = K \frac{Ni}{N_0 V} = K \frac{n_1}{M_1 V} i$$

($i = 1$ cuando no hay disociación).

Cuando existe polimerización en lugar de disociación (por ejemplo, el iodo disuelto en éter) se obtienen por crioscopia pesos moleculares anormalmente grandes. La corrección debe hacerse entonces introduciendo el factor de Van't Hoff $i = 1/\beta$, siendo β el grado de polimerización correspondiente, es decir, el número de moléculas que se aglutinan formando un polímero, ya que entonces el número de individualidades será el de moléculas disueltas dividido por β .

22.5. Descenso de la presión de vapor con la concentración: ley de Raoult.—Para estudiar la influencia de la concentración del soluto sobre la presión de vapor en el equilibrio utilizemos de nuevo la ecuación [22.10], manteniendo ahora la temperatura constante. Será:

$$\frac{n_1 + n_2 + \dots}{n_0} = - (p - p_0) \frac{\Delta V}{RT}$$

y para el caso de un soluto, llamando Δp a la diferencia $p - p_0$, resulta:

$$\Delta p = - \frac{n_1}{n_0} \frac{RT}{\Delta V}$$

siendo ΔV la variación que experimenta el volumen del sistema cuando se vaporiza un mol de disolvente. Si admitimos que el vapor se comporta como un gas perfecto, la ecuación anterior toma la forma:

$$\boxed{\frac{\Delta p}{p} = - \frac{n_1}{n_0}} \quad [22.15]$$

que expresa la *ley de Raoult*: La disminución relativa de la presión de vapor depende exclusivamente de la relación entre los números de moles del soluto y del disolvente sin que para nada influya la naturaleza de ambos.

Teniendo en cuenta que la fracción molar x_0 del soluto en la disolución

DISOLUCIONES DELUIDAS

es $x_0 = n_0/(n_0 + n_1)$, la ecuación anterior puede también expresarse en la forma:

$$p = x_0 p_0$$

Utilizando un aparato como el de la figura 22.1 se puede medir experimentalmente el descenso de presión de vapor de una disolución con respecto al disolvente puro. En uno de los recipientes se coloca agua pura y en el otro una disolución. Se hace el vacío en el aparato con las llaves L y L' abiertas y después se cierran. El líquido manométrico, que inicialmente estaba al mismo nivel en las dos ramas, adquiere en unas horas una diferencia de nivel apreciable que permite calcular el descenso de presión de vapor experimentado por la disolución. Este método, llamado *tonometría*, permite determinar la masa molecular del soluto. En efecto, si hemos preparado una solución con m_1 gramos de soluto de peso molecular, M_1 , desconocido y m_2 gramos de disolvente de peso molecular, M_2 , conocido, se tiene, según [22.15]:

$$\Delta p/p = -n_1/n_0 = -m_1 M_2 / M_1 m_2$$

que permite calcular M_1 a partir de Δp y de datos conocidos. El método es, sin embargo, menos preciso que los ebulioscópicos o crioscópicos.

En la figura 22.2 vienen representados en un diagrama pT las curvas de cambio de estado del disolvente puro (agua) y de la disolución. La ordenada p_0 del punto A representa la presión atmosférica y su abscisa el punto de ebullición del disolvente puro; AB representa el *ascenso ebulioscópico*, y AC , el descenso de presión de vapor al disolver el soluto. El punto E representa, a su vez, el punto triple de la disolución, y DE' , el *descenso del punto de congelación* a la presión atmosférica p_0 (*).

22.6. Disolución de un gas en un líquido: ley de Henry.—Consideremos un sistema constituido por una disolución de un gas en un líquido en un recinto en el que existe el propio gas y supongamos una transformación virtual en la que un mol del gas disuelto pasa a la fase vapor. Utilizando la misma nomenclatura que en

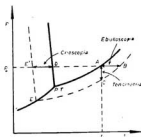


Fig. 22.2.—Diagrama pT para un disolvente puro y una disolución con indicación de las propiedades coligativas.

(*) Estas propiedades relacionadas exclusivamente con la proporción de materia disuelta con independencia de su naturaleza se llaman *propiedades coligativas*.

los ejemplos anteriores, sea n_0 el número de moles del disolvente, n_1 el del gas en la disolución y n'_1 el del gas en la fase de vapor.

En la transformación virtual indicada se verificarán las siguientes variaciones en el número de moles:

$$v_0 = 0 \quad v_1 = -1 \quad v'_1 = 1$$

admitiendo que la tensión de vapor del disolvente es despreciable. La ecuación de equilibrio $\sum v_i \ln x_i = \ln K$ tomará la forma:

$$-1 \ln x_1 + 1 \ln x'_1 = \ln K$$

en donde:

$$x_1 = n_1/(n_0 + n_1) \quad \text{y} \quad x'_1 = n'_1/n'_1 = 1$$

Por tanto, resulta:

$$\ln(1/x_1) = \ln K \quad ; \quad K = 1/x_1 = (n_0 + n_1)/n_1 \quad [22.16]$$

La influencia de la temperatura sobre el equilibrio vendrá dada por la ecuación de Van't Hoff [22.5], que en este caso se convierte en:

$$\left[\frac{\partial \ln x_1}{\partial T} \right]_p = -\frac{Q_p}{RT^2} \quad [22.17]$$

en donde Q_p es el calor absorbido por el sistema en la vaporización de un mol de gas.

Como en la mayor parte de los casos es $Q_p > 0$, x_1 disminuye con T , es decir, la concentración del gas en la disolución a presión constante disminuye cuando aumenta la temperatura.

En cuanto a la influencia de la presión, según [22.6], resulta, llamando p a la presión del gas que se desprende:

$$\left[\frac{\partial \ln x_1}{\partial p} \right]_T = \frac{\Delta V}{RT} = \frac{1}{p} \quad [22.18]$$

en donde admitimos que se trata de un gas perfecto y que el disolvente no varía sensiblemente de volumen en la transformación. Integrando la ecuación [22.18] resulta: $\ln x_1 = \ln p + \text{Cte}$ [22.19]

siendo Cte una constante de integración que depende de la temperatura. En forma antilogarítmica resulta:

$$x_1 = Cp \quad [22.20]$$

que expresa la *ley de Henry*: *A una temperatura determinada la concentración del gas en una disolución es proporcional a la presión.*

Una consecuencia inmediata de la ley de Henry es la *ley del reparto proporcional o de Nernst*. Supongamos que el equilibrio esté formado por un gas disuelto simultáneamente en dos líquidos no miscibles. Por la ley de Henry las concentraciones del gas en los dos líquidos en el equilibrio serán:

$$x_1 = C_1 p \quad ; \quad x_2 = C_2 p$$

es decir:

$$\frac{x_1}{x_2} = \frac{C_1}{C_2} = \text{constante} \quad (\text{ley de Nernst}) \quad [22.21]$$

qué nos expresa que la relación entre las fracciones molares de un gas disuelto en dos líquidos no miscibles es una constante (*coeficiente de reparto*) independiente de la presión. Esta propiedad se utiliza para extraer de un líquido la mayor parte de su soluto, utilizando una cantidad pequeña de un segundo disolvente en el que el soluto posea una solubilidad preferente.

22.7. Presión osmótica: ley de Van't Hoff.—Otro fenómeno al que podemos aplicar la ley de las masas de las disoluciones diluidas es el de la *ósmosis*, según el cual el disolvente puede pasar a través de una membrana (*membrana semipermeable*) que el cuerpo disuelto es incapaz de atravesar.

Sea una vasija, *A*, terminada por un tubo capilar, *B*, y cerrada por una pared semipermeable en su base inferior (fig. 22.3), llena de una disolución diluida (azúcar, por ejemplo) e introducida en un vaso con agua destilada, *C*. Se observa entonces un movimiento del agua a través de la pared semipermeable hasta que el nivel de la disolución en el tubo origina en el manómetro una diferencia de altura, *h*. Esta altura mide la presión mecánica que el soluto ejerce sobre la membrana semipermeable, impidiendo cuando se alcanza el equilibrio que el agua siga ascendiendo por el tubo:

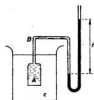


Fig. 22.3.—Presión osmótica.

$$P = \rho gh$$

siendo ρ la densidad del líquido manométrico. Esta presión se denomina *presión osmótica*, y Van't Hoff demostró que su valor venía dado por la relación siguiente, análoga a la de los gases perfectos:

$$Pv = RT \quad (\text{ley de Van't Hoff}) \quad [22.22]$$

en donde *v* representa el volumen de la disolución que contiene un mol del soluto y *T* la temperatura absoluta.

Para su deducción, Van't Hoff comparaba la presión osmótica de un soluto sobre una pared semipermeable con la presión de un gas sobre las paredes del recinto que le contiene, admitiendo que al estado gaseoso o disuelto el mismo número de moléculas, encerrado en un mismo volumen a igual temperatura, ejerce la misma presión sobre una pared que les detiene, siempre que este número no sea excesivamente grande. Es decir, esta ley es sólo válida para disoluciones diluidas, del mismo modo que sólo es válida para los gases perfectos. Las moléculas del cuerpo disuelto se comportan de un modo independiente con respecto a la naturaleza del

disolvente para ejercer su presión osmótica, que en realidad es una presión negativa, en el sentido que se traduce en una succión del disolvente hacia la disolución, disminuyendo la concentración de esta última.

Podemos deducir la ley de Van't Hoff aplicando la ley de las masas, de un modo análogo a como lo hemos hecho en otros procesos. Supongamos una transformación virtual según la cual un mol de disolvente pasa de la disolución al disolvente puro. Por tanto:

$$v_0 = -1 \quad v'_0 = 1 \quad v_1 = v_2 = \dots = 0$$

Aplicando la ley de las masas $\sum v_i \ln x_i = \ln K$, teniendo en cuenta que:

$$x_0 = \frac{n_0}{n_0 + n_1 + n_2 + \dots} \quad x'_0 = 1 \text{ (disolvente puro)}$$

resulta, para el caso en que sólo hay un soluto:

$$-1 \ln [n_0/(n_0 + n_1)] = \ln K$$

o sea:

$$\ln K = \ln [1 + (n_1/n_0)] \simeq n_1/n_0$$

Por otra parte, según [22.4] resultaba:

$$\ln K = -(1/RT) \sum v_i g_i$$

que en nuestro caso se convierte en:

$$\ln K = -\frac{1}{RT} (-g_0 + g'_0) = \frac{g_0 - g'_0}{RT} = \frac{n_1}{n_0} \quad [22.23]$$

siendo g_0 el potencial molar de Gibbs de la disolución y g'_0 el del agua pura. Por ser $g = g(p, T)$ será:

$$dg = (\partial g/\partial p)_T dp + (\partial g/\partial T)_p dT$$

y admitiendo que la temperatura permanece constante, resulta integrando:

$$g_0 - g'_0 = \left(\frac{\partial g}{\partial p} \right)_T (p - p')$$

Recordando que $(\partial g/\partial p)_T = v$ y teniendo en cuenta que $p_0 - p'_0$ es la diferencia de presiones entre la disolución y el disolvente puro, o sea la presión osmótica, P , resulta $g_0 - g'_0 = Pv$, y sustituyendo en [22.23]:

$$pv/RT = n_1/n_0 \quad [22.24]$$

Como vn_0 representa el volumen, V , de n_0 moles de disolvente (o de disolución, ya que por ser diluida, son prácticamente iguales) tenemos finalmente:

$$\boxed{PV = n_1 RT} \quad [22.25]$$

o ecuación de Van't Hoff, como ya habíamos indicado. La presión osmótica es, pues, proporcional al número de moléculas contenidas en la unidad

de volumen. Para una masa dada de soluto varía en razón inversa con el peso molecular. Por esta razón es muy débil para los coloides macromoleculares.

Si se trata de una mezcla de varios cuerpos disueltos se producen presiones osmóticas parciales, dadas por la ley de Van't Hoff, las cuales se suman (de igual modo que en las mezclas de gases ideales) para crear la presión osmótica total:

$$PV = (n_1 + n_2 + \dots) RT$$

Si se trata de un electrólito, disociado de modo que suministra α partículas por cada molécula disuelta, la ley de Van't Hoff se aplica en la forma:

$$PV = n \alpha RT$$

EJERCICIOS

1. ¿Cuántos miligramos de una sustancia de peso molecular 250 hay contenidos en 100 cm³ de una solución que a 25° C presenta una presión osmótica de 157 cm. de agua? (R. $m = 15'5$ mg.)
2. Calcúlese el peso molecular del benzoato de etilo sabiendo que cuando se disuelven 4'81 g. de este producto en 200 g. de benceno la presión de vapor de este último disminuye de 751'9 a 742'6 mm. Hg a 80° C. (R. $M = 150$.)
3. Un gramo de nitrocelulosa de peso molecular 50.000 se disuelve en un litro de disolvente de densidad unidad a 27° C y constante crioscópica igual a 2° C/mol. Determínese la presión osmótica de la solución en mm. de longitud del disolvente y el descenso crioscópico originado. (R. $P = 5'1$ mm.; $\Delta t = 4 \cdot 10^{-3}$ ° C.)
4. El suero de la sangre humana se congela a -0'56° C. Calcúlese la presión osmótica de la sangre a 0° y 37° C, suponiendo que 1 cm³ de suero contiene 1 g. de agua. Constante crioscópica del agua, 1'86° C l. mol⁻¹. (R. $P_0 = 6'75$ atm., $P_{37} = 7'66$ atm.)
5. Una disolución acuosa hierve a 100'52° centígrados. ¿Cuál será el punto de fusión? (R. $T_f = -1'86$ ° C.)
6. Disolviendo 1 g. de iodo (peso atómico 127) en 285 g. de éter etílico se eleva el punto de ebullición de éste en 0'032° C. ¿Qué número de átomos posee la molécula de iodo en disolución? Punto de ebullición del éter, $T_b = 307'8$ ° K; calor de vaporización, $L_v = 81'5$ cal/g. (R. $n = 2$.)
7. a) Un gramo de azúcar (peso molecular 342) se disuelve en 100 cm³ de agua. Determinar el punto de ebullición de esta disolución a la presión atmosférica normal. La densidad del agua a 100° es 0'96 g/cm³ y el calor latente de vaporización es 540 cal/g. b) Deducir el punto de congelación de la misma disolución a la presión atmosférica. Calor latente de fusión, 80 cal/g. (R. $t_b = 100'018$ ° C; $t_f = -0'054$ ° C.)
8. Una disolución acuosa de azúcar posee un punto de ebullición que excede en 0'05° C el correspondiente al disolvente puro. ¿Cuál sería su punto de congelación a igual presión? $L_v = 80$ cal/g.; $L_f = 540$ cal/g. (R. $t = -0'180$ ° C.)
9. Una solución de urea que contiene 7'5 gramos por litro es isotónica con otra de 42'5 gramos de sacarosa ($M = 342$) por litro. ¿Cuál será el peso molecular de la urea? (R. $M' = 60'3$.)
10. Medio gramo de un compuesto orgánico se disuelve en 100 cm³ de benceno y la disolución se coloca en el tubo de un osmómetro rodeado de disolvente puro. A la temperatura de 300° K el equilibrio se alcanza cuando la presión osmótica es de 38 mm. Hg. ¿Cuál será el peso molecular del compuesto orgánico? (R. $M = 2460$.)
11. El benceno (C₆H₆) posee una presión de vapor de 74 mm. Hg. a 18° C. Cuando se disuelven en 100 g. de benceno dos gramos de un compuesto orgánico la presión de vapor de la disolución es de 72'8 mm. Hg. a la misma temperatura. Calcular el peso molecular del compuesto orgánico. (R. $= 96'3$.)

23.1. Consideraciones generales.—La teoría cinética de los gases constituye sólo una rama de la teoría molecular de la materia, que considera que los tres estados de agregación, sólido, líquido y gas, son esencialmente discontinuos y formados por un gran número de partículas discretas denominadas *moléculas*. En los dos primeros estados las moléculas están separadas por distancias del orden de magnitud de sus diámetros; en el estado gaseoso están separadas por distancias muy superiores. Una molécula de una sustancia es la parte más pequeña de ésta capaz de retener propiedades de la sustancia. La molécula es divisible, pero las partículas resultantes son física y químicamente diferentes a la sustancia original.

Muchos de los fenómenos exhibidos por la materia sólo son explicables admitiendo que estas moléculas están en constante y rápido movimiento. Tales son, por ejemplo, la difusión de gases y líquidos, la evaporación de la superficie libre de los líquidos y la tensión de vapor de los sólidos. La termodinámica es una ciencia eminentemente experimental y todas sus consecuencias están deducidas sin hacer ninguna hipótesis sobre la estructura de la materia. En cambio, la teoría cinética está basada en un *modelo molecular* al cual aplica las leyes de la mecánica, y esto le permite explicar las propiedades macroscópicas de la materia más allá de los alcances de la termodinámica pura.

La teoría cinética de los gases fue establecida firmemente por Maxwell y Clausius y ampliada posteriormente por Boltzmann, Jeans y otros. Su desarrollo es más sencillo que en el caso de los líquidos y sólidos porque la ausencia casi total de fuerzas de cohesión simplifica extraordinariamente el tratamiento analítico. Las hipótesis fundamentales del *modelo molecular* en que se basa la teoría cinética de los gases perfectos son las siguientes:

a) *Cualquier volumen finito de gas, por pequeño que lo consideremos, consta de un gran número de partículas iguales que se pueden identificar con las moléculas químicas.* En condiciones normales de presión y temperatura un kilogramo mol ocupa un volumen de 22'4 m³ y contiene 6'03 · 10²⁶ moléculas (*número de Avogadro*), lo que equivale aproximadamente a 27 · 10²⁶ moléculas/mm³. Si la presión se reduce a 10⁻¹⁰ atm, manteniendo

la temperatura de 0° C, un mm³ de gas contiene todavía 27 millones de moléculas. Otro ejemplo de este número tan fantástico de moléculas es el siguiente. Una gota de agua de un milímetro cúbico de volumen, evaporándose a razón de 10¹⁰ moléculas por segundo, tardaría un millón de años en desaparecer. Este gran número de moléculas que intervienen en cualquier muestra gaseosa permite utilizar métodos estadísticos.

b) *El diámetro de la molécula, considerada esférica, es muy pequeño comparado con la distancia que existe por término medio entre dos moléculas.* Para los gases a la temperatura ambiente y presión atmosférica normal esta distancia es del orden de 10 Å., mientras que los diámetros moleculares son aproximadamente de un orden de magnitud inferior, o sea de 1 Å. Esta distancia intermolecular media es muy superior a la de los estados sólido o líquido. Basta considerar que 1 c. c. de agua a 100° C produce aproximadamente 1.600 c. c. de vapor a la presión normal para deducir que la distancia media entre las moléculas del vapor es 1600^{1/3} cm., o sea, aproximadamente, doce veces mayor que la distancia entre las moléculas de agua. En consecuencia, las atracciones o repulsiones mutuas moleculares y las fuerzas de cohesión se reducen hasta anularse prácticamente.

c) *Las moléculas están en movimiento, y por tratarse de cuerpos materiales puede aplicárseles las leyes de Newton de la mecánica.* Eliminadas las fuerzas de cohesión, las partículas, en ausencia de fuerzas externas, se desplazan con movimiento rectilíneo y sólo modifican su dirección en los choques con otras moléculas o con las paredes de la vasija. En consecuencia, la energía de las moléculas de un gas perfecto es puramente cinética, excepto en los breves instantes en que se verifican los choques.

d) *Los choques de las moléculas son perfectamente elásticos, y por tanto, se realizan sin pérdidas de energía cinética.* Por término medio, a la presión atmosférica y temperatura ambiente, un átomo choca contra otro cada 10⁻¹⁰ seg. y su recorrido libre medio entre colisiones es de 10⁻⁵ cm. Si el volumen ocupado por el gas se reduce a la mitad, el número de colisiones, y en consecuencia la presión, se duplica de acuerdo con la ley de Boyle. La temperatura del gas viene determinada por la energía cinética media de las moléculas, y por tanto, un aumento de temperatura producirá choques moleculares sobre las paredes más numerosos y más intensos, es decir, se producirá un aumento de presión, todo ello de acuerdo con las leyes de los gases.

e) *Se admite que en la masa gaseosa existe un caos molecular permanente, es decir, la repartición de las moléculas es absolutamente desordenada; en cada instante todo volumen finito, por pequeño que se considere, contiene en valor medio el mismo número de moléculas (gas uniforme).* Si llamamos n al número de moléculas por unidad de volumen, las contenidas en el volumen ΔV serán $N = n\Delta V$. Se comprende que siendo finito, aunque muy grande, el número de moléculas, si consideramos un elemento de volumen infinitamente pequeño el contenido molecular puede ser nulo, en contra de lo expuesto; por ello al hablar de volúmenes pequeños insistimos en que se trata de volúmenes finitos, suficientemente grandes para que el número de moléculas que contengan coincida con el

valor medio y lo suficientemente pequeños para hacer la sustitución $\Delta V = dV$ que permite el empleo del cálculo diferencial (véase sec. 1.3).

f) De acuerdo con la hipótesis del caos molecular, las direcciones de las velocidades de las moléculas están distribuidas al azar (gas isotrópico). No existe ninguna dirección privilegiada en el conjunto molecular, ya que si no fuera así el gas se desplazaría en esa dirección y a escala macroscópica no estaría en reposo. En cuanto a las magnitudes de las velocidades, se admite que pueden ser cualesquiera, pero la repartición de todos los valores posibles entre todas las moléculas obedece a una ley constante (ley de distribución de velocidades de Maxwell-Boltzmann).

23.2. Distribución de las moléculas en dirección.— Para calcular el número de moléculas que en una masa gaseosa tienen una dirección determinada, supongamos que tomando como origen un punto cualquiera trazamos N vectores equipolentes a cada uno de los vectores velocidad correspondientes a cada molécula.

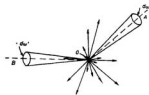


Fig. 23.1.—Distribución uniforme de las direcciones moleculares.

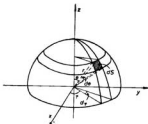


Fig. 23.2.—Cálculo del número de moléculas de velocidad definida por θ y φ .

Estos vectores, prolongados en caso necesario, cortarán a una superficie esférica de radio r y centro O en puntos que, si se cumple la hipótesis de homogeneidad, estarán distribuidos uniformemente (fig. 23.1) sobre la superficie de la esfera, lo cual quiere decir que el número de moléculas que tienen direcciones contenidas en un ángulo sólido $d\omega$, de eje OA , es por término medio igual a las que corresponden al ángulo sólido $d\omega'$, de igual valor absoluto que $d\omega$, pero de eje OB . La densidad de los puntos figurativos o puntos de intersección de estos vectores (prolongados si su magnitud es inferior a r) sobre la esfera es prácticamente constante y sólo depende de la distancia r . Esta densidad superficial valdrá $N/4\pi r^2$, y en un elemento de superficie dS el número de puntos figurativos será:

$$dN = \frac{N}{4\pi r^2} dS$$

En coordenadas esféricas sabemos que (fig. 23.2):

$$dS = r^2 \sin \theta \, d\theta \, d\varphi$$

y por tanto, el número de moléculas con velocidades de dirección comprendidas entre θ y $\theta + d\theta$, φ y $\varphi + d\varphi$ será:

$$d^2 N_{\theta\varphi} = \frac{N}{4\pi} \operatorname{sen} \theta d\theta d\varphi$$

y el mismo número por unidad de volumen:

$$d^2 n_{\theta\varphi} = \frac{n}{4\pi} \operatorname{sen} \theta d\theta d\varphi \quad [23.1]$$

23.3. Interpretación cinética de la presión.—Como decíamos en la sección anterior, el origen de la presión se encuentra en los choques incesantes de las moléculas gaseosas sobre las paredes del recinto donde están contenidas.

Si nos parece constante es porque nuestras medidas se realizan siempre sobre elementos de superficie suficientemente grande para que el número de moléculas sea

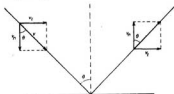


Fig. 23.3. — Choque de una molécula sobre una pared.

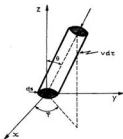


Fig. 23.4.—Cálculo del número de choques sobre un elemento de superficie.

muy elevado. Como estos choques son perfectamente elásticos, si una molécula con velocidad v incide sobre una pared perfectamente lisa y de masa infinita (fig. 23.3), formando con la normal un ángulo θ , no cambia su componente tangencial, pero su componente normal se invierte, de modo que la variación de la componente normal de la cantidad de movimiento es:

$$\Delta mv_x = (-mv \cos \theta) - (mv \cos \theta) = -2mv \cos \theta$$

Durante el tiempo, τ , que dura el choque, la pared ejerce sobre la molécula en contacto una fuerza, que por ser variable con el tiempo, vendrá dada por la ecuación:

$$\bar{f} = \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} f d\tau = \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} m \frac{dv_x}{d\tau} d\tau = \frac{\Delta mv_x}{\tau} = -\frac{2mv \cos \theta}{\tau}$$

En virtud del principio de la igualdad de la acción y la reacción la molécula ejercerá sobre la pared una fuerza igual y de sentido contrario. Por tanto, la cantidad de movimiento o impulso mecánico correspondiente a cada choque impartido a la pared será:

$$\bar{f}_\tau = 2mv \cos \theta \quad [23.2]$$

Para determinar la presión hay que sumar los impulsos recibidos por la pared por unidad de tiempo y unidad de superficie procedentes de moléculas que inciden de todas las direcciones y con todas las velocidades. Para ello calculemos en primer lugar el número total de choques que tienen lugar en el tiempo $d\tau$ sobre un elemento de superficie dS procedentes de la dirección $\theta\varphi$ (o sea entre θ y $\theta + d\theta$ y φ y $\varphi + d\varphi$) y con velocidad v . Este número coincidirá con el número de moléculas de estas características contenido en un cilindro oblicuo cuya generatriz tenga la dirección $\theta\varphi$ y longitud $v d\tau$ en el instante en que comenzamos a contar el tiempo (figura 23.4). En este razonamiento la longitud $v d\tau$ de la generatriz del cilindro puede considerarse arbitrariamente pequeña y, por tanto, inferior al recorrido libre medio de las moléculas. En estas condiciones, las moléculas de características θ, φ interiores al cilindro chocarán con su base sin ser desviadas previamente por una colisión molecular.

Si llamamos dn , al número de moléculas por unidad de volumen con velocidades entre v y $v + dv$, de acuerdo con [23.1], el número de éstas, que además forman ángulos θ y φ , serán:

$$d^3 n_{\theta\varphi} = \frac{dn \cdot \text{sen } \theta \, d\theta \, d\varphi}{4\pi}$$

y como el volumen del cilindro oblicuo es $dV = dS v d\tau \cos \theta$, el número total de moléculas de las condiciones expuestas y que chocará sobre dS en el tiempo $d\tau$ será:

$$d^3 n_{\theta\varphi} dV = dS d\tau \frac{v dn_{\theta\varphi}}{4\pi} \text{sen } \theta \cos \theta \, d\theta \, d\varphi \quad [23.3]$$

Por consiguiente, la variación de cantidad de movimiento debida a todas estas colisiones se obtendrá multiplicando la ecuación anterior por $2mv \cos \theta$ [23.2]:

$$d^3 G = \frac{d\tau dS}{2\pi} m v^2 dn_{\theta\varphi} \text{sen } \theta \cos^2 \theta \, d\theta \, d\varphi$$

Extendiendo este resultado a todas las velocidades y todos los ángulos posibles será:

$$d^3 G = \frac{m d\tau dS}{2\pi} \int_0^\infty v^2 dn_{\theta\varphi} \int_0^{\pi/2} \text{sen } \theta \cos^2 \theta \, d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi = \frac{m d\tau dS}{3} \int_0^\infty v^2 dn_{\theta\varphi}$$

que se convierte en la presión p para $d\tau = 1$ y $dS = 1$, o sea:

$$p = \frac{1}{3} m \int_0^{\infty} v^2 dn,$$

y si llamamos \bar{v}^2 a la *velocidad cuadrática media*:

$$\bar{v}^2 = \frac{1}{n} \int_0^{\infty} v^2 dn, \quad [23.4]$$

admitiendo una distribución continua de velocidades en el caos molecular, la ecuación anterior se convierte en:

$$p = \frac{1}{3} mn\bar{v}^2 \quad [23.5]$$

ecuación de gran importancia, ya que relaciona una propiedad macroscópica y observable como es la presión de un gas con las propiedades de sus moléculas.

Hay que observar que la velocidad cuadrática media de las moléculas definida como el valor medio de los cuadrados de las velocidades no coincide con el cuadrado de la *velocidad media* de las moléculas. Esta última se define como el valor medio de las velocidades de las moléculas:

$$\bar{v} = \frac{1}{n} \int_0^{\infty} v dn, \quad [23.6]$$

23.4. Analogías entre la teoría cinética y la termodinámica.—a) Llamando N al número total de moléculas contenidas en el volumen, V , será $n = N/V$ y la ecuación [23.5] tomará la forma:

$$pV = \frac{1}{3} mN\bar{v}^2$$

e igualando con la ecuación de los gases perfectos, $pV = NkT$, resulta:

$$\bar{v}^2 = \frac{3kT}{m} = \frac{3RT}{M} \quad [23.7]$$

ecuación que nos dice que la temperatura absoluta T del gas es proporcional a la velocidad cuadrática media de las moléculas. Al cero absoluto correspondería inmovilidad molecular. La ecuación anterior puede también escribirse en la forma:

$$\bar{E} = \frac{1}{2} m \bar{v}^2 = \frac{3}{2} kT \quad [23.8]$$

es decir, la energía cinética media de traslación \bar{E} es proporcional a la temperatura absoluta del gas y no depende para nada de su naturaleza ni tampoco de los valores de la presión o volumen. A 300°K , por ejemplo, vale $(3/2) \cdot 1.38 \cdot 10^{-23} \cdot 300 = 6.2 \cdot 10^{-22}$ julios. Obsérvese que desde el punto de vista cinético-molecular la temperatura es una propiedad del conjunto de las moléculas, resultando ser proporcional a la energía cinética media, $T = m\bar{v}^2/3k$, y por tanto, no tiene sentido hablar de la temperatura de una sola molécula.

La ecuación [23.5] podrá expresarse también en la forma:

$$p = \frac{2}{3} n \bar{E} \quad (\text{fórmula de Bernoulli}) \quad [23.9]$$

El modelo molecular simple no puede aplicarse a temperaturas muy elevadas, pues en estas condiciones el movimiento de vibración es tan intenso que da lugar a la disociación. Los átomos se disocian y se ionizan, los electrones se separan de sus corticales y el gas se convierte en un plasma.

b) Si tenemos una mezcla gaseosa formada por dos clases de átomos distintos en equilibrio a la temperatura T , se verificará $m_1 \bar{v}_1^2/2 = m_2 \bar{v}_2^2/2$, es decir, sus energías cinéticas medias serán iguales, lo que significa que las más pesadas se moverán más lentamente que las más ligeras. Esto constituye el ejemplo más simple de la ley general de equipartición de la energía.

c) De la ecuación [23.5], teniendo en cuenta que el producto mn representa la densidad del gas, ρ , resulta:

$$\sqrt{\bar{v}^2} = \sqrt{\frac{3p}{\rho}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \quad [23.10]$$

fórmulas que nos permiten calcular la magnitud de las velocidades moleculares de un gas en condiciones determinadas y exclusivamente con medidas experimentales macroscópicas.

Esta ecuación explica la ley de efusión de los gases (ley de Graham), según la cual la velocidad de efusión de un gas por un orificio (suficientemente pequeño para que al cruzarle la molécula no experimente colisiones

con otras moléculas) practicado en la pared del recinto que le contiene, resulta ser inversamente proporcional a la raíz cuadrada de su peso molecular. Como indica la [23.10] esta velocidad es independiente de la presión del gas, ya que p y ρ están relacionados de tal modo que la variación de una de estas magnitudes supone idéntica variación para la otra.

d) Si en el volumen, V , y en equilibrio térmico existe una mezcla de gases inertes, la presión total, p , vendrá relacionada con la energía total E , por la ecuación:

$$p = \frac{2}{3} n\bar{E} = \frac{2N}{3V} \bar{E} = \frac{2E}{3V} \quad [23.11]$$

Por otra parte, las presiones parciales que cada gas ejercería si ocupase el mismo volumen a igual temperatura serían:

$$p_1 = \frac{2E_1}{3V} ; p_2 = \frac{2E_2}{3V} ; \text{etc.}$$

Por tanto, como $E = E_1 + E_2 + E_3 + \dots$ resulta:

$$p = p_1 + p_2 + \dots \quad [23.12]$$

que es la expresión de la ley de Dalton de las presiones parciales.

e) Cuando un gas se comprime adiabáticamente en un cilindro por medio de un pistón, un cierto número de moléculas chocan contra la pared móvil del mismo y, por consiguiente, la cantidad de movimiento que transportan después del choque es superior a la que tenían inicialmente. Su velocidad crece, y por tanto, lo mismo ocurre con su energía cinética. En consecuencia, aumenta la temperatura, fenómeno que, como sabemos, acompaña a toda compresión adiabática. Si el émbolo asciende adiabáticamente, por el mismo razonamiento resultará una disminución de temperatura. Si la velocidad ascendente del pistón fuese muy grande, superior a las velocidades moleculares, prácticamente ninguna molécula le alcanzaría y, por tanto, no habría variación de energía cinética y la temperatura permanecería constante. Este proceso es equivalente a una expansión en vacío de un gas ideal (experiencia de Joule) que, como vimos, se verificaba a T constante.

23.5. Energía del punto cero.—De acuerdo con [23.7], cuando $T = 0$, $\bar{v}^2 = 0$. Por tanto, según la física clásica, el cero absoluto es aquella temperatura para la cual todo está en reposo; las moléculas han cesado sus vibraciones, los electrones están inmóviles. Sin embargo, las experiencias realizadas a muy bajas temperaturas demuestran que esto no es rigurosamente cierto. Basta considerar que el helio permanece líquido a la presión atmosférica y temperaturas muy próximas al 0°K , tan próximas como la experimentación lo permite (sec. 13.7).

La teoría cuántica, por otra parte, sugiere muy claramente que el mo-

vimiento debe existir en el cero absoluto. Consideremos, por ejemplo, el principio de incertidumbre de Heisenberg.

$$\Delta x \Delta p \approx \hbar$$

Δx representa la incertidumbre en la coordenada espacial x de una partícula, y Δp , la incertidumbre simultánea en su cantidad de movimiento p . Si la velocidad de la partícula es cero, p queda perfectamente determinado, $\Delta p = 0$. Por tanto, $\Delta x = \infty$, lo cual significa que la partícula no podría localizarse en lugar alguno, en contra de lo que nos dice la experiencia. En efecto, al bajar la temperatura del sistema hasta muy próximamente el cero absoluto, el sistema continúa localizado en la vasija que le contiene, es decir, $\Delta x \neq \infty$ y, por tanto, $\Delta p \neq 0$. La velocidad v no es nula en el cero absoluto. Las moléculas no están en reposo absoluto. La energía molecular en el cero absoluto (*energía del punto cero*) juega un papel importante en las teorías cuánticas del calor específico (sec. 27.4). El cero absoluto de temperaturas debe considerarse como la temperatura a la cual el conjunto de partículas en estudio se encuentra en su estado energético más bajo posible.

23.6. Principio de equipartición de la energía.—En 1857, Clausius, con objeto de poder explicar los calores específicos de los gases, hizo una modificación al modelo molecular que hemos expuesto, según el cual una molécula se comportaba como una esfera rígida elástica cuya única energía cinética es la de traslación. Una molécula poliatómica puede poseer también movimientos de rotación y de vibración que contribuyen a la energía interna del gas. Es decir, la energía total estará constituida por *energía cinética de traslación* de las moléculas individuales, con términos de la forma $mv^2/2$; *energía cinética de rotación* de las moléculas individuales, $I\omega^2/2$; *energía cinética de vibración* de los átomos en una molécula, $\mu v^2/2$, y *energía potencial de vibración* de los átomos de una molécula, $kx^2/2$. Cada uno de estos modos independientes de absorber la energía constituye un grado de libertad. Aunque físicamente estos términos son de orígenes distintos, todos ellos tienen la misma forma matemática, que es la de un producto de una constante por el cuadrado de una magnitud que puede ser positiva o negativa. En una lección posterior (sec. 27.4) demostraremos por un método estadístico que *para grandes conjuntos de moléculas todos estos términos tienen el mismo valor medio, que depende sólo de la temperatura*, lo cual significa que la energía interna es función exclusiva de la temperatura y se distribuye por igual en cada una de las formas independientes en que las moléculas pueden absorber energía. Este teorema recibe el nombre de *principio de equipartición de la energía* y fue establecido por Maxwell en su teoría matemática de la mecánica estadística.

En la sección 23.4 habíamos deducido que la energía cinética de traslación de una molécula valía:

$$mv^2/2 = 3kT/2$$

que referida a un mol se convierte en:

$$\frac{1}{2} mN_A \bar{v}^2 = \frac{1}{2} M \bar{v}^2 = \frac{3}{2} kN_A T = \frac{3}{2} RT$$

Como la energía cinética de traslación es la suma de tres términos:

$$\frac{1}{2} M \overline{v^2} = \frac{1}{2} M \overline{v_x^2} + \frac{1}{2} M \overline{v_y^2} + \frac{1}{2} M \overline{v_z^2}$$

el principio de equipartición exige que cada uno de estos tres términos contribuya con la misma cantidad, o sea $RT/2$ por grado de libertad.

Si la molécula tiene l grados de libertad, en virtud del principio de equipartición, la energía media asociada será:

$$E = klT/2$$

y para un total de N moléculas:

$$E = NklT/2 = n_0 JRT/2$$

siendo n_0 el número total de moles.

23.7. Los calores específicos según la teoría clásica. — Las moléculas de los gases monoatómicos tienen sólo energía de traslación, y por tanto, la energía interna o suma de las energías de sus moléculas valdrá:

$$u = 3RT/2$$

por mol, de modo que la energía interna de un gas perfecto es proporcional a la temperatura absoluta (*ley de Joule*). Por consiguiente, el calor molar a volumen constante c_v será:

$$c_v = du/dT = 3R/2 \simeq 3 \text{ cal/mol}^\circ \text{K}$$

y en virtud de la ley de Mayer, el calor molar a presión constante:

$$c_p = c_v + R = 5R/2 \simeq 5 \text{ cal/mol}^\circ \text{K}$$

y la relación entre ambos:

$$\gamma = c_p/c_v = 5/3 = 1'67$$

resultados en perfecto acorde con los obtenidos experimentalmente en numerosas experiencias.

En un gas diatómico las moléculas puede considerarse que tienen una estructura semejante a la de dos esferas unidas por enlace rígido (figura 23.5, a). Esta molécula puede girar alrededor de tres ejes mutuamente perpendiculares con energías de valor $I_x \omega_x^2/2$, $I_y \omega_y^2/2$, $I_z \omega_z^2/2$; pero teniendo en cuenta que el momento de inercia alrededor del eje que constituye la ligadura es muy inferior a los otros dos puede prescindirse de él y quedan sólo dos grados de libertad de rotación. Además, los dos átomos de la molécula pueden vibrar según la línea que los une, lo cual supone 2 grados más de libertad correspondientes a la energía cinética y a la energía potencial de vibración, o sea, en total 7 grados de libertad. Por tanto:

$$u = 7RT/2 \quad ; \quad c_v = 7R/2 \quad ; \quad c_p = 9R/2 \quad ; \quad \gamma = 9/7 = 1'285$$

Sin embargo, en este caso los resultados experimentales discrepan de los valores teóricos, pues todo ocurre como si a la temperatura ambiente los gases diatómicos tuvieran 5 grados de libertad, y por tanto:

$$u = 5RT/2 \quad ; \quad c_v = 5R/2 \quad ; \quad c_p = 7R/2 \quad ; \quad \gamma = 7/5 = 1.4$$

En cambio, a altas temperaturas la concordancia con los resultados teóricos es completa. Como puede verse en la figura 23.5, b), el hidrógeno, en el intervalo de temperaturas 250 a 750° K, posee un valor de $c_v = 5 \text{ cal/mol } ^\circ\text{K}$, mientras que por encima de 750° K crece rápi-

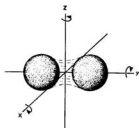


Fig. 23.5, a).—Molécula diatómica

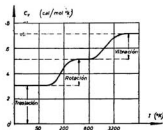


Fig. 23.5, b).—Variación con la temperatura del calor molar a volumen constante del hidrógeno. Obsérvese que la escala de temperaturas es logarítmica.

damente hasta estacionarse en el valor $c_v = 7 \text{ cal/mol } ^\circ\text{K}$. Obsérvese también que para temperaturas inferiores a 250° K, c_v desciende al valor $c_v = 3 \text{ cal/mol } ^\circ\text{K}$ como si se tratara de un gas monoatómico. La mecánica estadística (sección 27.4) explica perfectamente estos hechos. A bajas temperaturas la molécula de hidrógeno sólo tiene energía de traslación y carece de rotación alguna. Cuando crece la temperatura comienza la rotación y se agregan los 2 grados de libertad especificados. A temperaturas muy elevadas los choques fuertemente energéticos que tienen lugar entre las moléculas hacen vibrar sus átomos y aparecen 2 nuevos grados de libertad. Estos efectos aparecen a distintas temperaturas en cada especie gaseosa, debido a su diferente estructura molecular. Así, por ejemplo, el cloro es capaz de vibrar a la temperatura ambiente.

En los gases poliatómicos cada molécula contiene tres o más átomos, con interacciones mutuas, de modo que el número de grados de libertad aumenta y, en consecuencia, disminuye el valor de γ , hecho comprobado experimentalmente.

23.8. Teorema del virial.—Recibe este nombre un teorema general de mecánica, introducido por Clausius, que tiene por objeto deducir una ecuación de estado válida para todas las sustancias. Combinado con la teoría

cinética de los gases perfectos permite deducir el valor de la presión de una masa gaseosa ideal o real.

Llamemos x, y, z a las coordenadas de una molécula de masa m y X, Y, Z a las coordenadas de una fuerza que actúa sobre ella. Multiplicando, respectivamente, por x, y, z las tres ecuaciones del movimiento:

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = X \quad m \frac{d^2y}{dt^2} = Y \quad m \frac{d^2z}{dt^2} = Z$$

resulta:

$$xX = mx \frac{d^2x}{dt^2} = \frac{m}{2} \frac{d^2x^2}{dt^2} - m \left(\frac{dx}{dt} \right)^2$$

como puede comprobarse desarrollando el último miembro.

Fórmulas análogas pueden deducirse para los valores yY, zZ , y sumando miembro a miembro resulta:

$$xX + yY + zZ = \frac{m}{2} \frac{d^2s^2}{dt^2} - mv^2$$

en donde hemos llamado v a la velocidad de la molécula:

$$v^2 = (dx/dt)^2 + (dy/dt)^2 + (dz/dt)^2$$

y s a la distancia al origen, $s^2 = x^2 + y^2 + z^2$.

Extendamos este resultado a todas las moléculas del gas. Para ello tomemos valores medios de los dos miembros de la ecuación anterior en un intervalo de tiempo τ :

$$\frac{1}{\tau} \int_0^\tau (xX + yY + zZ) d\tau = \frac{m}{2\tau} \left[\frac{ds^2}{dt} \right]_0^\tau - \frac{m}{\tau} \int_0^\tau v^2 d\tau$$

lo que equivale a ampliar el resultado anterior a todas las partículas en el intervalo τ . Con la notación usual esta expresión puede simplificarse en la forma:

$$\overline{(xX + yY + zZ)} = \frac{m}{\tau} [(sv)_\tau - (sv)_0] - \overline{mv^2}$$

Si el intervalo de tiempo τ se hace muy grande, $\tau \rightarrow \infty$, como las coordenadas y velocidades de las partículas son finitas, el primer término del segundo miembro tiende a cero y resulta:

$$\frac{1}{2} \overline{(xX + yY + zZ)} = - \frac{1}{2} \overline{mv^2} \quad [23.13]$$

La magnitud $\frac{1}{2} \overline{(xX + yY + zZ)}$ recibe el nombre de *virial* (de *vis*, *viris*, la fuerza). Así resulta el *teorema del virial de Clausius*, que nos dice que la energía cinética media de un sistema es igual al virial cambiado de signo

de todas las fuerzas que actúan sobre el mismo. Llamando ϕ al virial y \bar{E} a la energía cinética media la expresión anterior se reduce a:

$$\phi + \bar{E} = 0 \quad (23.14)$$

que vamos a aplicar a una masa gaseosa, formada por N moléculas.

De acuerdo con las hipótesis de la teoría cinética, en un gas perfecto las fuerzas son nulas excepto en los choques, y entonces, como las dos moléculas que colisionan tienen iguales coordenadas y las fuerzas son iguales y de sentido contrario (por el principio de acción y reacción), el virial, debido a los choques mutuos, será cero, por anularse de dos en dos los términos del sumatorio $\sum (xX + yY + zZ)$. Sólo resta considerar los choques con las paredes, que son precisamente los que causan la presión.

Consideremos un gas encerrado en un paralelepípedo de aristas a , b , c , y tomemos como origen de coordenadas uno de los vértices del mismo (fig. 23.6). Si llamamos p a la presión ejercida por el gas, las fuerzas paralelas al eje X aplicadas sobre las caras $MNOP$ y $M'N'O'P'$ serán $X_1 = p \cdot bc$ y $X_2 = -p \cdot bc$ y la magnitud $\sum xX$ valdrá:

$$x_1 X_1 + x_2 X_2 = 0 - p \cdot abc = -p \cdot V$$

Igualmente resulta para las otras caras:

$$\sum yY = -p \cdot V \quad ; \quad \sum zZ = -p \cdot V$$

Si el gas es perfecto no existen otras contribuciones al virial y éste vale, por tanto:

$$\phi = -\frac{3}{2} pV$$

Según el teorema del virial se cumplirá:

$$-\frac{3}{2} pV + \frac{1}{2} \sum \overline{mv_i^2} = 0$$

o sea:

$$\frac{3}{2} pV = N\bar{E}$$

que coincide con la ecuación de Bernoulli [23.9].

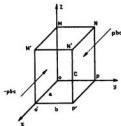


Fig. 23.6. — Fuerzas ejercidas por un gas sobre las paredes de un paralelepípedo.

EJERCICIOS

1. Calcúlese el número de moléculas por unidad de volumen que existen en un gas a 300° K cuando la presión es de 10^{-3} mm. Hg. ¿Cuántas moléculas hay en un cubo de 1 mm. de lado en dichas condiciones? (R. $n = 3'1 \cdot 10^{20}$ moléc./m³; $n' = 3'1 \cdot 10^{19}$ moléculas/mm³.)

TEORIA CINETICA DE LOS GASES PERFECTOS

2. ¿Qué fracción de las moléculas de un gas tienen velocidades cuya dirección corta el área limitada por el cono de ángulo sólido $\theta = 45^\circ$, $d\theta = 0.05$ rad, $\varphi = 30^\circ$, $d\varphi = 0.05$ rad?

3. La densidad del helio a 0°C y 760 mm. es de 0.1785 g/lit. Calcúlese la distancia media que separa los centros de las moléculas.

4. Calcular la energía cinética media de traslación de una molécula de gas helio a 40°C en electrón-voltios. (R. = $4.04 \cdot 10^{-3}$ eV.)

5. Un vaso cerrado contiene agua líquida en equilibrio con su vapor a 100°C y 1 atm. Un gramo de agua a esta temperatura y presión ocupa un volumen de 1.670 cm³.
a) ¿Cuántas moléculas hay en un cm³ de vapor?

b) Comparar la energía cinética media de una molécula de vapor con la energía que se necesita para vaporizarla partiendo del estado líquido en las condiciones indicadas. [R. a) $2.1 \cdot 10^{20}$ moléculas/cm³; b) 11.4.]

6. Representar en un solo diagrama la variación del calor atómico de una sustancia desde el estado sólido en el cero absoluto hasta el estado gaseoso en el punto de ebullición.

7. ¿A qué temperatura las moléculas de hidrógeno poseen una velocidad más probable que les permite escapar de la acción gravitatoria de la Tierra? (R. $v_p = 15100^\circ\text{K}$.)

8. En el interior de una vasija cúbica de 1 m. de arista existe vapor de plata a 0° a la presión de 10^{-4} mm. Hg. ¿Cuánto tiempo tardaría en recubrirse la superficie interior del cubo con una capa simple de moléculas si cada una de ellas se absorbiera en el choque ocupando una superficie de 10^{-20} mm²?

9. La ecuación [23.1] indica que el número de moléculas gaseosas que poseen una dirección determinada depende de θ . ¿Contradice esto la afirmación básica de isotropía en las direcciones de las velocidades moleculares?

10. Hallar una ecuación equivalente a la [23.1], pero referida al número de moléculas de dirección comprendida entre θ y $\theta + d\theta$ y velocidades comprendidas entre v y $v + dv$. (R. $dn_{\theta v} = dn_v \sin \theta d\theta/2$.)

24.1. Distribución de velocidades.—En el capítulo anterior expresamos la presión de un gas ideal en función de la velocidad cuadrática media de sus moléculas. Pero en toda la masa gaseosa en equilibrio existe un caos molecular y las moléculas se mueven al azar con toda clase de velocidades. En cualquier instante, y a consecuencia de los choques, existen moléculas muy lentas y moléculas muy rápidas; unas pocas estarán en reposo y otras pocas se moverán con velocidades infinitamente grandes, pero la gran mayoría tendrán velocidades muy próximas a un valor medio. Partiendo de esta hipótesis, Maxwell (1859) calculó una *ley de distribución de velocidades* que nos permite conocer en estado estacionario cuántas moléculas de un conjunto gaseoso poseen una velocidad determinada. El estado estacionario no supone que la velocidad de cada molécula permanezca constante, sino que al examinar el conjunto de las moléculas en cualquier instante, el número de las que tienen velocidades entre límites determinados no depende del tiempo en que es realizado el examen.

Maxwell aborda la cuestión basándose en razonamientos cinéticos, pero se ha de apartar del rígido determinismo de la mecánica clásica para aplicar el cálculo de probabilidades. Al deducir la ley de distribución se hacen las siguientes hipótesis:

1.º *El gas situado en un recinto a temperatura constante adquiere un estado estacionario en equilibrio térmico con sus alrededores.*

2.º *En este estado la densidad media del gas permanece constante en todo el recinto y en cualquier instante.*

3.º *En los distintos elementos de volumen que constituyen el volumen total del gas, si no se eligen infinitamente pequeños, la distribución de velocidades no difiere aparentemente de unos a otros y además no varía con el tiempo.*

4.º *Las distribuciones funcionales $f(v_x)$, $f(v_y)$, $f(v_z)$ de las componentes de las velocidades v_x , v_y , v_z , son idénticas en forma para todos los elementos macroscópicos. No dependen más que de la magnitud de la velocidad y de las dimensiones del elemento dv_x , dv_y , dv_z (isotropía de la distribución de velocidades).*

5.ª La probabilidad de que la componente v_x de la velocidad tenga un determinado valor es independiente de los valores que toman las componentes v_y o v_z .

Con estas hipótesis, el planteamiento del problema es el siguiente: Sea una masa gaseosa ideal en equilibrio térmico; por ejemplo, un mol. En un instante determinado las velocidades de las moléculas estarán representadas por infinidad de vectores que en general tendrán distinta intensidad, dirección y distinto punto de apoyo. Si a partir de un punto O del espacio, haciendo abstracción de las posiciones de las moléculas en el espacio real, consideramos vectores equipotentes a las velocidades de las moléculas (figura 24.1) tendremos un diagrama o espacio de velocidades que representará el estado de movimiento del sistema.

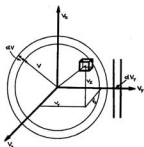


Fig. 24.1.—Diagrama del espacio de velocidades.

de O . Si con este mismo origen suponemos una terna de ejes rectangulares, cada punto figurativo representará una molécula de velocidad v y componentes v_x , v_y , v_z , cumpliéndose que:

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \quad [24.1]$$

La probabilidad de que cualquier vector velocidad tenga una componente v_x comprendida entre v_x y $v_x + dv_x$ (una lámina confinada entre dos planos en ángulo recto con el eje Ov_x) es $f(v_x)dv_x$, es decir, si N es el número total de moléculas (o puntos figurativos), la fracción de N que tiene componentes x de velocidad comprendidas entre v_x y $v_x + dv_x$ será:

$$dN(v_x)/N = f(v_x) dv_x \quad [24.2]$$

Igualmente, para las componentes y , z escribiremos, en virtud de la hipótesis 4.ª:

$$dN(v_y)/N = f(v_y) dv_y \quad [24.3]$$

$$dN(v_z)/N = f(v_z) dv_z \quad [24.4]$$

siendo $f(v_x)$, $f(v_y)$, $f(v_z)$ funciones desconocidas que constituyen precisamente nuestro problema.

La probabilidad dP de que una molécula tenga simultáneamente velocidades de componentes comprendidas entre v_x y $v_x + dv_x$, v_y y $v_y + dv_y$, v_z y $v_z + dv_z$, es decir, que su punto figurativo esté dentro del elemento

de volumen de dimensiones dv_x, dv_y, dv_z , centrado en v_x, v_y, v_z , será el producto de las tres probabilidades (hipótesis 5.ª) (*).

$$dP = d^3N(v_x, v_y, v_z) / N = f(v_x) f(v_y) f(v_z) dv_x dv_y dv_z \quad [24.5]$$

Naturalmente, como $\iiint d^3N = N$, debe cumplirse la condición de normalización:

$$\iiint f(v_x) f(v_y) f(v_z) dv_x dv_y dv_z = 1$$

en donde las integrales se extienden para todos los valores de v_x, v_y, v_z , desde $-\infty$ a $+\infty$.

De [24.5] se deduce que la «densidad» de puntos figurativos en el espacio de velocidades será:

$$\rho = \frac{d^3N(v_x, v_y, v_z)}{dv_x dv_y dv_z} = N f(v_x) f(v_y) f(v_z) \quad [24.6]$$

En virtud de la hipótesis 4.ª la densidad es la misma para todo volumen elemental situado a la misma distancia radial v del origen en el espacio de velocidades, o sea la densidad ρ no varía dentro de una zona esférica de espesor elemental dv que tiene su centro en el origen.

Por tanto, si consideramos un segundo elemento de volumen que esté situado en la misma capa esférica que el primero, no variará ρ y tendremos:

$$d\rho = \frac{\partial \rho}{\partial v_x} \delta v_x + \frac{\partial \rho}{\partial v_y} \delta v_y + \frac{\partial \rho}{\partial v_z} \delta v_z = 0 \quad [24.7]$$

en donde $\delta v_x, \delta v_y, \delta v_z$ representan los cambios experimentados en v_x, v_y, v_z al pasar de uno a otro elemento de volumen. Aplicando la condición [24.7] a la ecuación [24.6] resulta:

$$d\rho = N [f'(v_x) f(v_y) f(v_z) \delta v_x + f(v_x) f'(v_y) f(v_z) \delta v_y + f(v_x) f(v_y) f'(v_z) \delta v_z] = 0 \quad [24.8]$$

y dividiendo por $N f(v_x) f(v_y) f(v_z)$ tenemos:

$$\frac{f'(v_x)}{f(v_x)} \delta v_x + \frac{f'(v_y)}{f(v_y)} \delta v_y + \frac{f'(v_z)}{f(v_z)} \delta v_z = 0 \quad [24.9]$$

ecuación que viene acompañada de la condición:

$$v_x \delta v_x + v_y \delta v_y + v_z \delta v_z = v \delta v = 0 \quad [24.10]$$

(*) Sin embargo, no es tan evidente que el valor probable de v , no venga afectado, por ejemplo, por el de v_x . Realmente las componentes v_x, v_y, v_z de las moléculas están sujetas a ciertas relaciones fijadas por los principios de conservación de la cantidad de movimiento y de la energía. Sin embargo, Maxwell aceptó en principio esta independencia de las probabilidades de las velocidades moleculares, aunque luego la demostró explícitamente. (Véase, por ejemplo, A. SOMMERFELD, *Thermodynamics and Statistical Mechanics*, pág. 293.)

ya que por pertenecer ambos elementos a la misma capa esférica, $v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 = v^2$ es una magnitud constante. La última ecuación nos dice que las diferenciales δv_x , δv_y , δv_z no son independientes entre sí, y por tanto, no pueden tener valores arbitrarios.

Utilizando el método de los multiplicadores indeterminados de Lagrange podemos combinar [24.9] y [24.10], obteniendo una ecuación en la cual δv_x , δv_y , δv_z son independientes. Para ello, multiplicando [24.10] por una constante λ , cuyo valor determinaremos posteriormente, y sumando la ecuación [24.9], resulta:

$$\left[\frac{f'(v_x)}{f(v_x)} + \lambda v_x \right] \delta v_x + \left[\frac{f'(v_y)}{f(v_y)} + \lambda v_y \right] \delta v_y + \left[\frac{f'(v_z)}{f(v_z)} + \lambda v_z \right] \delta v_z = 0$$

Demos a λ un valor arbitrario tal que:

$$\frac{f'(v_x)}{f(v_x)} + \lambda v_x = 0 \quad [24.11]$$

Como dos de las variables δv_x , δv_y , δv_z pueden considerarse independientes (la tercera viene ligada con las otras dos por la ecuación [24.10]), eligiendo arbitrariamente las δv_y y δv_z , los coeficientes respectivos deben anularse, y como el coeficiente de δv_x se anula por la condición [24.11] resulta:

$$\frac{f'(v_x)}{f(v_x)} + \lambda v_x = 0 \quad [24.12] \quad \frac{f'(v_y)}{f(v_y)} + \lambda v_y = 0 \quad [24.13]$$

e integrando:

$$f(v_x) = A e^{-\frac{\lambda v_x^2}{2}} ; f(v_y) = A e^{-\frac{\lambda v_y^2}{2}} ; f(v_z) = A e^{-\frac{\lambda v_z^2}{2}} \quad [24.14]$$

en donde A es una constante de integración, la misma para las tres ecuaciones en virtud de la hipótesis 4.^a

En cuanto a λ , ha de ser un valor necesariamente positivo, ya que de no ser así la exponencial sería creciente y la suma:

$$\iiint f(v_x) f(v_y) f(v_z) dv_x dv_y dv_z$$

sería divergente y no podría ser igual a la unidad. Esta condición la expresaremos sustituyendo λ por $2\beta^2$ (posteriormente veremos el significado físico de A y β), es decir:

$$f(v_x) dv_x = A e^{-\beta^2 v_x^2} dv_x \quad [24.15]$$

que nos da la probabilidad de que una molécula tenga una velocidad de componentes entre v_x y $v_x + dv_x$.

Esta función de probabilidad tiene la forma *standard* de todas las leyes estadísticas (*función de distribución de errores de Gauss*). El valor más

probable de la componente de velocidad v_x es $v_x = 0$; las desviaciones de este valor se distribuyen simétricamente a un lado y otro según la curva de probabilidades de Gauss (fig. 24.2), lo cual es físicamente lógico por sime-

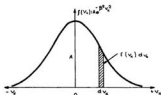


Fig. 24.2.—Función de probabilidad de la distribución de velocidades v_x .



Fig. 24.2. a).—Variación de ρ con la velocidad.

tría, ya que la componente x de la velocidad de una molécula tiene igual probabilidad de ser positiva que negativa.

Por tanto, según las ecuaciones [24.2], [24.3], [24.4] y [24.15], si en un volumen determinado hay N moléculas, el número de las que poseen componentes de velocidades v_x, v_y, v_z serán:

$$\left. \begin{aligned} dN(v_x) &= NA e^{-\beta^2 v_x^2} dv_x \\ dN(v_y) &= NA e^{-\beta^2 v_y^2} dv_y \\ dN(v_z) &= NA e^{-\beta^2 v_z^2} dv_z \end{aligned} \right\} \quad [24.16]$$

Una vez evaluadas las constantes A y β , las ecuaciones anteriores describen la distribución por separado de las componentes v_x, v_y, v_z de las velocidades de las moléculas de un gas ideal.

Sustituyendo los valores de [24.15] y los análogos para las componentes v_x, v_y en [24.6] resulta:

$$d^3N(v_x, v_y, v_z) = NA^3 e^{-\beta^2 v^2} dv_x dv_y dv_z \quad [24.17]$$

que es la *ley de distribución de velocidades de Maxwell*.

Obsérvese que el número de puntos figurativos por unidad de volumen:

$$\rho = \frac{d^3N(v_x, v_y, v_z)}{dv_x dv_y dv_z} = NA^3 e^{-\beta^2 v^2}$$

depende sólo de v , de acuerdo con la hipótesis de distribución isotrópica de velocidades. El valor máximo de esta función corresponde a $v = 0$, es decir, al origen, en donde $\rho = NA^3$ y luego disminuye exponencialmente con v^2 , de acuerdo con la distribución gaussiana (fig. 24.2, a). Realmente sería «semigaussiana», ya que nos referimos al módulo de la velocidad y, por tanto, carecen de sentido los valores negativos de v .

24.2. Cálculo de los parámetros A y β .—Teniendo en cuenta que cada componente v_x, v_y, v_z de la velocidad puede tomar todos los valores posibles entre $-\infty$ y $+\infty$, la integración extendida entre estos límites de una cualquiera de las ecuaciones [24.16] dará el número total de moléculas:

$$N = \int dN(v_x) = \int_{-\infty}^{+\infty} NA e^{-\beta^2 v_x^2} dv_x$$

O sea:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} A e^{-\beta^2 v_x^2} dv_x = 1 \quad [24.18]$$

cuyo significado es el de la probabilidad total igual a la unidad (la molécula puede tener cualquier velocidad).

La integral definida del tipo:

$$I(h) = \int_0^{\infty} v^h e^{-\beta^2 v^2} dv$$

es tan frecuente en estos estudios que suele denominarse *integral de la teoría cinética* (realmente *integral de Laplace*). Sus valores, en función de h , así como la fórmula de recurrencia, vienen indicados en la tabla 24.1 al final de este capítulo.

De acuerdo con esta tabla, la expresión [24.18] resulta valer:

$$A \sqrt{\pi}/\beta = 1 \quad \text{es decir,} \quad A = \beta/\sqrt{\pi}$$

valor que sustituido en las ecuaciones [24.16] nos da:

$$\left. \begin{aligned} dN(v_x) &= (N\beta/\sqrt{\pi}) e^{-\beta^2 v_x^2} dv_x \\ dN(v_y) &= (N\beta/\sqrt{\pi}) e^{-\beta^2 v_y^2} dv_y \\ dN(v_z) &= (N\beta/\sqrt{\pi}) e^{-\beta^2 v_z^2} dv_z \end{aligned} \right\} \quad [24.19]$$

y en la [24.17]:

$$d^3N(v_x, v_y, v_z) = \frac{N\beta^3}{\pi^{3/2}} e^{-\beta^2 v^2} dv_x dv_y dv_z \quad [24.20]$$

El número de moléculas cuya magnitud de la velocidad está comprendida entre v y $v + dv$, independientemente de la dirección, es igual al número de puntos extremos de los vectores velocidad existentes en la zona comprendida entre dos esferas de radios v y $v + dv$:

$$dN_v = \frac{N\beta^3}{\pi^{3/2}} e^{-\beta^2 v^2} \iiint dv_x dv_y dv_z$$

siendo:

$$\iiint_v^{v+dv} dv_x dv_y dv_z = 4 \pi v^2 dv \quad [24.21]$$

el volumen de la zona considerada.

Por consiguiente, el número de moléculas entre las N , que tienen velocidades comprendidas entre v y $v + dv$ en una dirección cualquiera, es:

$$dN = (4 N \beta^3 v^2 / \sqrt{\pi}) e^{-\beta^2 v^2} dv \quad [24.22]$$

Para determinar el valor de β comencemos por definir el concepto de *velocidad más probable*, v_p , como aquella que corresponde al radio de la capa esférica del espacio de velocidades que contiene el mayor número de puntos figurativos, lo cual equivale a decir que existen más moléculas de la velocidad v_p que de cualquier otra. Para determinar v_p calculemos el valor de v , para el cual la función de distribución de velocidades es un máximo, es decir:

$$\frac{d}{dv} \left[\frac{4 N \beta^3 v^2 e^{-\beta^2 v^2}}{\sqrt{\pi}} \right] = 0$$

de donde resulta:

$$\beta = 1/v_p$$

Por tanto, β es la inversa de la *velocidad más probable*. Gráficamente v_p corresponde a la abscisa del máximo de la función:

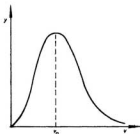


Fig. 24.3. — Distribución de velocidades moleculares de Maxwell.

$$y = \frac{dN}{dv} = \frac{4 N \beta^3 v^2}{\sqrt{\pi}} e^{-\beta^2 v^2}$$

representada en función de v (fig. 24.3). Esta distribución ya no es gaussiana, y por tanto, no hay simetría alrededor del valor más probable. Para valores grandes de v tiende a cero exponencialmente, pero para valores pequeños de v tiende a cero cuadráticamente; para $v < 0$ la coordenada y queda indefinida. Esta distribución suele llamarse *maxwelliana* (*).

(*) Obsérvese la diferencia entre las gráficas 24.2, a, y 24.3. La primera significa que si el espacio de velocidades se divide en pequeños elementos de igual volumen el correspondiente al origen es el que contiene mayor número de puntos representativos. La segunda indica la existencia de una capa esférica de radio, v_p , que posee el máximo de estos puntos. Esto es debido a que los volúmenes de las sucesivas capas esféricas de

24.3. **Velocidad media y velocidad cuadrática media.**—Recibe el nombre de velocidad media \bar{v} la expresión:

$$\bar{v} = \frac{1}{N} \int_0^{\infty} v dN, \quad [24.23]$$

Por tanto, sustituyendo el valor de dN , dado por [24.22]:

$$\bar{v} = \frac{4 \beta^3}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} v^3 e^{-\beta^2 v^2} dv$$

Como la integral $I(3)$, según la tabla 24.1, vale $1/2\beta^4$ resulta:

$$\bar{v} = 2/\beta \sqrt{\pi} = 1.128 v_p$$

En cuanto a la velocidad cuadrática media, recordando que:

$$\overline{v^2} = \frac{1}{N} \int_0^{\infty} v^2 dN,$$

resulta, sustituyendo el valor de dN , dado por [24.22]:

$$\overline{v^2} = \frac{4 \beta^3}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} v^4 e^{-\beta^2 v^2} dv$$

Recurriendo de nuevo a la tabla 24.1 para el cálculo de $I(4)$ resulta:

$$\overline{v^2} = \frac{4 \beta^3}{\sqrt{\pi}} \frac{3 \sqrt{\pi}}{8 \beta^3} = \frac{3}{2 \beta^2} \quad [24.24]$$

o sea:

$$v_{\text{rms}} = \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{3/2} v_p \quad [24.25]$$

igual espesor van creciendo con v y, por tanto, el número de puntos representativos por unidad de volumen va creciendo, existiendo una capa de radio, v_p , que posee un número máximo de puntos en total, a partir del cual vuelve a decrecer. El volumen de la capa más interna es esencialmente cero y el número de puntos que contiene es prácticamente cero (no hay moléculas en reposo). Por dichas razones la densidad ρ es muy grande.

que nos da la relación entre la velocidad cuadrática media y la velocidad más probable (fig. 24.4).

Pueden expresarse estas velocidades en función de la temperatura absoluta recordando [23.8] que:

$$\bar{v}^2 = 3kT/m$$

y por tanto:

$$v_p^2 = \frac{2}{3} \bar{v}^2 = \frac{2kT}{m}$$

$$\bar{v}^2 = \frac{4}{\pi} v_p^2 = \frac{8kT}{\pi m}$$

De estas relaciones resulta también:

$$v_p = \sqrt{2kT/m} = \sqrt{2RT/M} \quad [24.26]$$

$$\bar{v} = \sqrt{8kT/\pi m} = \sqrt{8RT/\pi M} \quad [24.27]$$

$$v_{cm} = \sqrt{3kT/m} = \sqrt{3RT/M} \quad [24.28]$$

que guardan entre sí la proporción:

$$v_p : \bar{v} : v_{cm} = \sqrt{2} : \sqrt{8/\pi} : \sqrt{3} = 1 : 1.128 : 1.224 \quad [24.29]$$

En la figura 24.4 puede verse la situación relativa de estas velocidades en el diagrama de distribución. Gráficamente se comprende que \bar{v} sea ligeramente superior a v_p , pues la curva se comba un poco hacia los valores superiores de v . La velocidad cuadrática media v_{cm} excede a su vez a \bar{v} porque los cuadrados de los valores grandes de v contribuyen ampliamente en el cálculo de v_{cm} .

La velocidad que mejor se compara con la de las moléculas es la de las ondas sonoras en el mismo gas:

$$c = \sqrt{\frac{RT}{\gamma M}}$$

en donde γ es el cociente, c_p/c_v , de los calores específicos del gas. Para un gas monoatómico $\gamma = 5/3$ de modo que $c/v_{cm} = \sqrt{\gamma/3} = 0.7452$; se obtiene la interesante conclusión de que la velocidad del sonido en un gas ideal monoatómico es aproximadamente igual a 3/4 de la velocidad v_{cm} de las moléculas del gas. Este hecho no es sorprendente, ya que las ondas sonoras son transportadas por los movimientos moleculares.

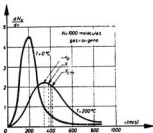


Fig. 24.4.—Situación relativa de las velocidades v_p , \bar{v} y v_{cm} en el diagrama de distribución. La curva de puntos corresponde a una distribución maxwelliana de velocidades a una temperatura $T' < T$. Las áreas comprendidas entre cada curva y el eje de abscisas son iguales, pues representan el número total de moléculas.

Algunos fenómenos físicos, como la presión, dependen de una forma especial de \bar{v}^2 ; veremos otros en que interviene \bar{v} ; difícilmente v_e de un modo directo. Realmente, para un cálculo aproximado no importa mucho cuál de las tres velocidades se emplea.

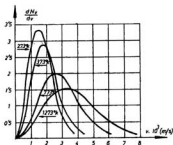


Fig. 24.5.—Distribución de velocidades de Maxwell para las moléculas de hidrógeno a diferentes temperaturas.

Al existir moléculas de todas las velocidades entre 0 e ∞ , aquellas que tengan una velocidad superior a la de escape del planeta abandonarán éste. La velocidad de escape, v_e , en un astro de radio R y aceleración de la gravedad g vale $v_e^2 = 2gR$, resultando para la tierra de unos 11 km./s. y para la luna de 2'4 km./s. Así se explica la pérdida de hidrógeno en nuestro planeta y por qué la atmósfera de la luna es tan enrarecida.

Sustituyendo los valores de A y β en las funciones de distribución [24.19], [24.20] y [24.22] resulta, respectivamente:

$$dN(v_x) = \frac{N}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{1/2} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} dv_x \quad [24.30]$$

$$d^3N(v_x, v_y, v_z) = N \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv_x dv_y dv_z \quad [24.31]$$

$$dN_v = \frac{4N}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv \quad [24.32]$$

cuyo significado físico ya hemos visto anteriormente.

Cada una de estas ecuaciones depende de la temperatura absoluta, que aparece en el coeficiente y en la exponencial. La expresión [24.32] viene representada para el hidrógeno en la figura 24.5 para cuatro valores distintos de T : 273°, 373°, 773° y 1.273° K. Las áreas que hay bajo cada una de las curvas son iguales, ya que representan el número total de moléculas. Los máximos de estas curvas corresponden a los valores más probables de la velocidad, que son: 1'50, 1'76, 2'53 y 3'24 · 10³ m/s, respectivamente. Obsérvese que a medida que crece la temperatura la distribución se hace más dispersa.

Una consecuencia inmediata de estas ecuaciones es el *principio de equipartición de la energía* (sec. 23.6). En efecto, la energía de traslación molecular asociada al eje x , según [24.30] será:

$$E_x = \frac{1}{2} m \overline{v_x^2} = \frac{m}{2N} \int_{-\infty}^{+\infty} v_x^2 dNv_x = \frac{1}{2} kT$$

24.4. Función de distribución de la energía.—Teniendo en cuenta que la energía cinética de traslación de una molécula de masa m y velocidad v es $E = mv^2/2$, y por tanto, $dE = mv dv$, resulta:

$$\frac{mv^2}{2kT} = \frac{E}{kT} \quad ; \quad dv = \frac{dE}{mv} = \frac{dE}{\sqrt{2mE}}$$

valores que sustituidos en [24.32] dan la distribución molecular en energía:

$$dN_E = \frac{2N}{\pi^{1/2} (kT)^{3/2}} e^{-E/kT} E^{1/2} dE \quad [24.33]$$

que viene representada en la figura 24.6 en función de E . Esta curva tiene un aspecto diferente a las de la figura 24.5, porque en el espacio de velocidades las capas de igual diferencia de energía disminuyen en espesor a medida que crece la energía. El máximo de esta curva corresponde a:

$$\frac{d}{dE} \left[e^{-E/kT} E^{1/2} \right] = 0$$

de donde resulta:

$$E_p = kT/2$$

que será, por tanto, la energía más probable transportada por una molécula, valor que coincide con el exigido por el principio de equipartición para el valor medio de la energía de una molécula. Obsérvese que este valor es distinto a la energía cinética de traslación de las moléculas que poseen una velocidad igual a la más probable. Esta sería $E = mv_p^2/2 = kT = 2E_p$. Así, a la temperatura ambiente, para la cual $kT \simeq 0.025 \text{ eV}$, resulta $E_p \simeq \simeq 0.012 \text{ eV}$.

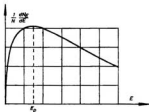


Fig. 24.6. — Distribución de energías de Maxwell.

24.5. Evidencia experimental de la ley de distribución de velocidades de Maxwell.—La comprobación directa de la ley de distribución de velocidades de Maxwell fue posible desde el momento en que se encontró el

DISTRIBUCION DE VELOCIDADES MOLECULARES

procedimiento de obtención de rayos moleculares. Supongamos que en la pared de una vasija, *A*, que contiene un gas se hace una pequeña abertura que permite pasar las moléculas a un espacio vacío, *B* (fig. 24.7). Las moléculas atravesarán el recinto *B* en trayectorias rectilíneas irradiadas desde la abertura. Haciendo una segunda abertura frente a la primera y en la pared opuesta, algunas de estas moléculas pasarán a una tercera cámara, *C*, donde pueden detectarse sobre la placa de vidrio, *V*. Las pri-

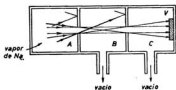


Fig. 24.7. — Producción de rayos moleculares



Fig. 24.8. — Método de Stern para comprobar la ley de distribución de velocidades de Maxwell.

meras experiencias se realizaron con vapores de sodio (monoatómicos), demostrándose que los átomos y moléculas libres se mueven a través del espacio en trayectorias rectilíneas (*rayos moleculares*). Incluso se puede observar la formación de «sombras» y «penumbra» análogas a las producidas con rayos luminosos.

Utilizando rayos moleculares de plata, Stern (1920) consiguió comprobar experimentalmente la ley de distribución de velocidades de Maxwell.

Mediante una corriente eléctrica, un alambre de platino recubierto de plata se ponía incandescente y emitía átomos de plata en todas las direcciones (figura 24.8). La fuente de átomos de plata estaba situada en el eje de un cilindro giratorio, de tal modo que cuando el cilindro estaba en reposo los átomos pasaban a través de los diafragmas D_1 y D_2 hasta alcanzar el cilindro exterior en el punto *A* del detector. Pero si las ranuras D_1 y D_2 , así como el cilindro exterior, giran conjuntamente como un sistema rígido alrededor del alambre como eje y el sentido de giro es, por ejemplo, el de las agujas del reloj, el depósito de plata se

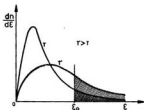


Fig. 24.9. — Número de moléculas con energía superior a ϵ_0 .

formará por encima del punto *A*. Los átomos más rápidos se condensarán en puntos más próximos a *A* que los más lentos. A partir del desplazamiento de la imagen de la posición central, de las dimensiones y velocidad del cilindro puede calcularse la velocidad de los átomos de plata y, en consecuencia, la distribución de velocidades que se ajusta perfectamente a la ley

de Maxwell. La máxima acumulación de plata corresponde a la velocidad más probable, que puede comprobarse coincide con la velocidad v_p calculada a partir del valor de la temperatura y peso atómico de la plata según la ecuación [24.26].

Otro método indirecto está basado en el análisis de la velocidad de una reacción química en función de la temperatura. Para que la reacción se verifique las moléculas que intervienen en la misma deben poseer una energía igual o mayor que ϵ_0 (fig. 24.9) y su velocidad de reacción dependerá del mayor o menor número de moléculas que cumplan esta condición. A medida que crece la temperatura crece el número de moléculas más energéticas capaces de verificar la reacción, como indican las áreas rayadas de la figura. Comparando las predicciones teóricas con el resultado experimental se confirma la ley de distribución.

TABLA 24.1.—Valores de $I(h) = \int_0^{\infty} v^h e^{-\beta^2 v^2} dv$

h (par)	$I(h)$	h (impar)	$I(h)$
0	$\frac{1}{2\beta} \sqrt{\pi}$	1	$\frac{1}{2\beta^2}$
2	$\frac{1}{4\beta^2} \sqrt{\pi}$	3	$\frac{1!}{2\beta^4}$
4	$\frac{3}{8\beta^4} \sqrt{\pi}$	5	$\frac{2!}{2\beta^6}$
6	$\frac{15}{16\beta^6} \sqrt{\pi}$	7	$\frac{3!}{2\beta^8}$
⋮	⋮	⋮	⋮
2m	$\frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \dots (2m-1)}{2^{m+1} \beta^{2m+1}} \sqrt{\pi}$	2m+1	$\frac{m!}{2\beta^{2m+2}}$

Nota.—La integral entre los límites $-\infty$ y $+\infty$ es igual al doble del valor correspondiente entre 0 y $+\infty$ cuando h es par. Si h es impar la integral con límites $-\infty$ y $+\infty$ es nula.

EJERCICIOS

1. Calcúlese la velocidad más probable, la velocidad media y la velocidad cuadrática media de las moléculas de hidrógeno a 20° C y a 50° C.
2. Representese gráficamente la distribución maxwelliana de las velocidades moleculares del nitrógeno a 20° C, indicando la posición de las velocidades más probable, media y cuadrática media.
3. Calcúlese la fracción de las moléculas de un gas que tienen componentes x de velocidad comprendida entre $-v$ y $+v$.
4. Determinése la energía necesaria para que una molécula de agua escape de la superficie libre a la temperatura de ebullición. (Calor de vaporización del agua, 540 cal/g a 100° C.) (R. $597 \cdot 10^{-20}$ J.)
5. A partir de la ley de distribución de velocidades de Maxwell calcúlese el valor medio del cuadrado de la energía cinética de las moléculas de un gas a la temperatura T . (R. $\overline{E} = 15(kT)^2/4$.)
6. ¿Cómo se modificaría la ecuación [24.32] si en lugar de energía cinética de traslación se tratase exclusivamente de energía de rotación $E = I\omega^2/2$?
7. Hágase la disección de la ecuación [24.32] en dos factores Av^2 y $\exp(-mv^2/2kT)$. Representar ambos en función de v y comprobar que su producto es la función maxwelliana.
8. Calcular en electrón-voltios la energía cinética media de traslación de una molécula a 100° C. (R. $4'81 \cdot 10^{-2}$ eV.)
9. Demostrar que $|\overline{v_x}|$, valor medio del valor absoluto de la componente x de la velocidad de una partícula en la distribución de Maxwell, es $|\overline{v_x}| = (2kT/\pi M)^{1/2} = \overline{v}/2$.

25.1. Número de choques y velocidad de efusión por una abertura.—

En la sección 23.3 habíamos visto que el número de moléculas de velocidades comprendidas entre v y $v + dv$ que chocaban sobre una pared de superficie dS en el tiempo $d\tau$, formando con la misma ángulos de intervalo θ y $\theta + d\theta$, φ y $\varphi + d\varphi$ era [23.3]:

$$dS \cdot d\tau \cdot \frac{v dn_v}{4\pi} \text{sen } \theta \cos \theta \, d\theta \, d\varphi$$

Por tanto, el número total de choques por unidad de área y unidad de tiempo realizados por moléculas de cualquier velocidad lo obtendremos integrando la ecuación anterior entre θ y $\pi/2$ para θ , entre 0 y 2π para φ y entre 0 e ∞ para v :

$$N_c = \frac{1}{4\pi} \int_0^\infty v dn_v \int_0^{\pi/2} \text{sen } \theta \cos \theta \, d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi = \frac{1}{4} \int_0^\infty v dn_v$$

y recordando la definición de velocidad media, \bar{v} [24.23] resulta:

$$N_c = n\bar{v}/4 \quad [25.1]$$

en donde n es el número de moléculas de cualquier especie por unidad de volumen.

Esta fórmula puede aplicarse al cálculo de la *velocidad de efusión* de un gas a través de una pequeña abertura. En efecto, consideremos un gas a baja presión, p , encerrado en una vasija, A (fig. 25.1), que a su vez está rodeada de un recinto, B , en el que se hace el vacío. En una de

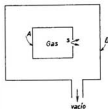


Fig. 25.1.—Efusión de un gas a través de un pequeño orificio.

las paredes de A existe un orificio de sección S lo suficientemente pequeño para que no perturbe el equilibrio del gas (*).

El flujo a través de este orificio puede calcularse simplemente determinando el número de moléculas que chocan sobre el área S por unidad de tiempo. Recordando que la velocidad media \bar{v} [24.27] vale:

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$$

y que el número de moléculas por unidad de volumen es $n = N/V = p/kT$, resulta, sustituyendo en [25.1] el flujo por unidad de área:

$$N_c = p \sqrt{\frac{R}{2\pi k^2 M T}} = \frac{p}{\sqrt{2\pi m k T}} \text{ moléc./seg m}^2$$

Para el área total, S , la velocidad de efusión será:

$$Z = \frac{pS}{\sqrt{2\pi m k T}} \text{ moléc./seg} \quad [25.2]$$

que podemos expresar en moles de gas:

$$n_0 = \frac{Z}{N_A} = \frac{pS}{\sqrt{2\pi M R T}} \text{ moles/seg}$$

o en unidades de volumen:

$$V = \frac{n_0 R T}{p} = \frac{S R T}{\sqrt{2\pi M R T}} = S \sqrt{\frac{R T}{2\pi M}} \text{ m}^3/\text{seg}$$

que nos dice que el volumen de un gas que escapa por un pequeño orificio en comunicación con el vacío por unidad de tiempo es independiente de la presión. Para el aire ($M = 29.8$) y temperatura ambiente ($T = 300^\circ \text{K}$) resulta: $V = 11.7 \text{ l.}$ por segundo y por cm^2 de sección del orificio.

Si se trata de dos gases a muy baja presión en las condiciones p, T_1 y p_2, T_2 , separados por una pared delgada provista de una pequeña abertura de sección S , el flujo neto de moléculas a través del orificio sería la diferencia:

$$\Delta Z = S (n_1 \bar{v}_1 - n_2 \bar{v}_2) / 4$$

(*) El mismo razonamiento puede emplearse para calcular la velocidad máxima de condensación de un vapor que correspondería al caso en que toda molécula gaseosa que choca sobre una superficie se incorpora a la fase condensada.

Obsérvese que el método clásico utilizado en la sección 14.5 para calcular la velocidad de salida de un gas por un tubo a partir de la ecuación energética de un fluido en régimen estacionario no es adecuado para el caso en que las dimensiones del orificio son del orden de la distancia entre las colisiones sucesivas de las moléculas (efusión).

en donde n_1, \bar{v}_1 y n_2, \bar{v}_2 representan, respectivamente, los números de moléculas por unidad de volumen y las velocidades medias moleculares de cada gas. Teniendo en cuenta [25.2] resulta:

$$\Delta Z = S \sqrt{\frac{1}{2\pi k} \left(\frac{p_1}{\sqrt{m_1 T_1}} - \frac{p_2}{\sqrt{m_2 T_2}} \right)}$$

Estos desplazamientos moleculares, donde los flujos de partículas de distinta masa son diferentes, pueden utilizarse para la separación parcial de dos componentes gaseosos previamente mezclados. En efecto, supongamos una mezcla de dos isótopos contenidos en un recipiente cerrado por una membrana que posee un gran número de pequeños orificios y rodeado por un recinto vacío. Con el tiempo, y en virtud de la distinta velocidad de efusión, la concentración relativa del isótopo de mayor peso molecular se incrementará en el recipiente; del mismo modo, el gas bombeado del vacío que le rodea estará más concentrado en el isótopo más ligero. Este método de separación fue empleado por vez primera en gran escala para separar los isótopos de uranio (en forma de gas UF_6), operación básica en los reactores y bombas atómicas.

Si los gases son idénticos ($m_1 = m_2 = m$) el flujo de efusión viene dado por:

$$\Delta Z = S \sqrt{\frac{1}{2\pi km} \left(\frac{p_1}{\sqrt{T_1}} - \frac{p_2}{\sqrt{T_2}} \right)}$$

y la condición para que el balance sea nulo será:

$$p_1/p_2 = \sqrt{T_1/T_2} \quad [25.2, a]$$

lo cual significa que el gas a mayor presión subsiste en equilibrio en el recinto de mayor temperatura sin que se produzca la igualdad de presiones, a pesar de estar en comunicación con el recinto de menor presión. Naturalmente, para que esto ocurra el gas ha de estar a muy baja presión y el orificio ha de ser de dimensiones muy pequeñas, de tal modo que el flujo de moléculas que escapan a su través no influya para nada en las moléculas restantes. Si el orificio es grande o la presión es elevada, el número de colisiones que las moléculas experimentan es grande en distancias del orden del tamaño de la abertura; cuando algunas moléculas escapan se produce un desequilibrio entre las moléculas próximas y aparece una fuerza neta hacia el orificio. Las moléculas emergen en «flujo hidrodinámico», que no cumple las leyes de la efusión.

Del mismo modo, si las presiones a ambos lados del orificio son iguales, pero el gas 1 posee mayor temperatura que el gas 2, existirá un flujo neto de moléculas de 2 a 1, es decir, del más frío al más caliente. Esto hace que la presión en el recinto de mayor temperatura se incremente, mientras que el gas más frío disminuye de presión. Este fenómeno, llamado *trans-*

piración térmica, prosigue hasta que se alcanza un estado estacionario controlado por la condición [25.2, a].

Esta expresión puede comprobarse con el aparato esquematizado en la figura 25.2. Dos cámaras, A y B, separadas por un tabique poroso, se mantienen a temperaturas distintas haciendo circular por sus paredes exteriores agua y vapor de agua, respectivamente. La diferencia de presión entre ambos recintos se mide con un manómetro diferencial provisto de una llave, L,

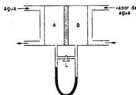


Fig. 25.2.—Transpiración térmica

que permite igualar las presiones. Cerrada la llave L y con el mismo gas en ambos recintos se observa que al alcanzar el equilibrio las presiones finales no son iguales, sino directamente proporcionales a la raíz cuadrada de las temperaturas absolutas respectivas.

25.2. Recorrido libre medio.—En los movimientos de azar con distintas velocidades que tienen lugar en el interior de un gas, las distancias recorridas por una molécula entre colisiones sucesivas no son constantes. Sin embargo, el valor medio λ , de un gran número de estas distancias es una característica importante, conocida con el nombre de *recorrido libre medio*. En el caso de gases perfectos con moléculas reducidas a puntos sería $\lambda = \infty$. En consecuencia, es necesario tener en cuenta el volumen finito de la molécula.

Para su deducción supongamos que en un momento determinado todas las moléculas del gas en un recinto, excepto una, quedan en reposo mientras que aquella sigue moviéndose con la velocidad media \bar{v} . Cuando en su movimiento sufre una colisión con otra molécula, sus centros quedan separados por la distancia $d = 2R$, siendo R el radio molecular, y todo ocurre como si la molécula móvil tuviera un radio d y las moléculas en reposo se redujeran a puntos geométricos.

Teniendo esto en cuenta, sigamos el movimiento de la molécula hipotética durante un tiempo, t , al cabo del cual habrá «barrido» un volumen $\pi d^2 \bar{v} t$ y habrá sufrido choques con todas las moléculas contenidas en su interior. Si el número de moléculas por unidad de volumen es n , el número total de choques será $n \pi d^2 \bar{v} t$ y el *recorrido libre medio*:

$$\lambda = \frac{\text{distancia recorrida}}{\text{número de choques}} = \frac{\bar{v} t}{n \pi d^2 \bar{v} t} = \frac{1}{n \pi d^2} = \frac{1}{\sigma n} \quad [25.3]$$

siendo $\sigma = \pi d^2 = 4\pi R^2$.

Otro concepto útil es la *sección eficaz del choque* macroscópico α o número de colisiones de una molécula por unidad de longitud.

$$\alpha = \frac{n \pi d^2 \bar{v} t}{\bar{v} t} = n \pi d^2 = n \sigma = \frac{1}{\lambda}$$

El razonamiento anterior está muy simplificado. Admitiendo una distribución maxwelliana de velocidades se llega a un resultado más correcto:

$$\lambda = 1/\sqrt{2}\sigma n \quad (25.4)$$

Como según vimos en la sección 23.3, n varía en razón directa con la presión, resultará que el recorrido libre medio puede ser muy grande a presiones reducidas. Así, para las moléculas de nitrógeno (diámetro molecular, $3.5 \cdot 10^{-8}$ cm.) a 0°C resulta que λ es igual a $9.7 \cdot 10^{-4}$ cm., cuando la presión es de 760 mm. Hg y de 74 m. a 10^{-4} mm. Hg.

De lo dicho anteriormente resulta también que el número de choques que sufre una molécula por unidad de tiempo o *frecuencia del choque*, ν , será:

$$\nu = n\pi\bar{v}\sigma^2 = n\sigma\bar{v} \quad (25.5)$$

es decir, entre λ , ν y \bar{v} existe la relación:

$$\lambda = \bar{v}/\nu \quad (25.6)$$

Si consideramos las $n\bar{v}dV$ moléculas contenidas en un elemento de volumen dV , el número total de colisiones que tendrán lugar en su seno en el tiempo dt será:

$$\nu n\bar{v}dV dt/2$$

en donde se ha introducido el factor $1/2$, pues de no hacerlo así, cada colisión sería contada dos veces. Como en cada colisión se originan dos nuevos recorridos libres, el número total de estos recorridos originados en dV en el tiempo dt será:

$$\nu n\bar{v}dV dt \quad (25.7)$$

ecuación que utilizaremos posteriormente.

El tiempo medio entre dos colisiones vendrá determinado por:

$$\tau = \frac{1}{\nu} = \frac{\lambda}{\bar{v}}$$

y por analogía con λ debería llamarse *tiempo libre medio*.

25.3. Probabilidad de un recorrido.—Llamemos $f(r)$ a la probabilidad de que una molécula, después de realizado un choque, recorra por lo menos un trayecto, r , sin realizar un nuevo choque. La probabilidad de verificar un choque en un recorrido adicional, dr , será proporcional a este trayecto, o sea αdr , siendo α el *coeficiente de atenuación*, independiente de r , es decir, de la historia dinámica de la molécula (no importa dónde la molécula experimentó su última colisión); también representa la probabilidad por unidad de recorrido de que una molécula realice un choque. En general, α dependerá de la presión molecular (o densidad), del tamaño de las moléculas y de la velocidad. Por consiguiente, la probabilidad de describir el recorrido dr sin realizar ningún choque (probabilidad de «supervivencia» de la molécula) será $(1 - \alpha dr)$ y la probabilidad de que recorra el camino r y después la distancia dr sin realizar ninguna colisión será, por el

teorema fundamental de las probabilidades independientes, igual al producto $(1 - \alpha dr) f(r)$, es decir:

$$f(r + dr) = (1 - \alpha dr) f(r)$$

Como el primer miembro, utilizando el desarrollo en serie de Taylor, puede también escribirse en la forma:

$$f(r) + \frac{\partial f(r)}{\partial r} dr$$

resulta inmediatamente:

$$\frac{df(r)}{f(r)} = -\alpha dr$$

e integrando:

$$\ln f(r) = -\alpha r + C \quad ; \quad f(r) = C e^{-\alpha r}$$

donde C es una constante de integración que vale la unidad, ya que para $r = 0$, $f(r) = 1$ (certeza absoluta de no haber realizado ningún choque). Por tanto:

$$f(r) = e^{-\alpha r} \quad [25.8]$$

Naturalmente, $f(r)$ decrece a medida que r crece, ya que la molécula está expuesta constantemente al «peligro» de sufrir un choque; por tanto, su probabilidad de «sobrevivir» un recorrido r sin verificar ningún choque disminuye con r . Evidentemente $f(r) = 0$, para $r = \infty$.

De igual modo, la probabilidad de que una molécula tenga un recorrido de longitud comprendida entre r y $r + dr$ será igual al producto de la probabilidad de un recorrido r y de una colisión en dr , o sea, $f(r)\alpha dr$. El recorrido libre medio se obtendrá promediando todos los recorridos libres, o sea:

$$\lambda = \frac{\int_0^{\infty} r \alpha f(r) dr}{\int_0^{\infty} \alpha f(r) dr} = \frac{\int_0^{\infty} r e^{-\alpha r} dr}{\int_0^{\infty} e^{-\alpha r} dr} = \frac{1}{\alpha} \quad (*)$$

y por consiguiente, la ecuación [25.8] toma la forma:

$$f(r) = e^{-r/\lambda}$$

Es decir, el recorrido libre medio puede considerarse como aquel recorrido para el cual la probabilidad de paso sin colisión es $e^{-1} = 37\%$. La probabilidad de un recorrido largo entre dos colisiones sucesivas es pequeña;

(*) Para la solución de estas integrales puede utilizarse la ecuación de recurrencia

$$\int_0^{\infty} x^n e^{-\alpha x} dx = n!/\alpha^{n+1}$$

por ejemplo, sólo en un 14 % excederán el valor 2λ y en un 2 % de todos los casos una molécula recorrerá una distancia 4λ sin realizar una nueva colisión.

Estos resultados pueden también extenderse a un grupo de moléculas de la siguiente forma. Sea dN el número de moléculas de este grupo que a partir de un momento determinado han verificado un recorrido libre comprendido entre r y $r + dr$. Es lógico admitir que este número es proporcional a dr y al número N de moléculas que no han sufrido choque alguno en el elemento de trayectoria comprendido entre 0 y r («moléculas supervivientes»):

$$dN = -kNdr \quad [25.9]$$

siendo k una constante de dimensiones $[L^{-1}]$. Por tanto, $dN/N = -kdr$ e integrando:

$$N = N_0 e^{-kr}$$

en donde N_0 represente el número de moléculas que no han experimentado ningún choque para $r = 0$, es decir, representa el número total de moléculas del grupo. Evidentemente, el recorrido libre medio λ de las moléculas del gas será:

$$\lambda = \frac{1}{N_0} \int_0^{\infty} r dN = \frac{1}{k}$$

en donde se ha tomado dN con valor positivo. Por tanto:

$$N = N_0 e^{-r/\lambda} \quad [25.10]$$

de tal modo que la fracción N/N_0 de moléculas que han recorrido un trayecto r sin colisión coincide con la función $f(r)$ expresada por [25.8] con idéntico significado para una sola molécula.

25.4. Fenómenos de transporte. Viscosidad de gases.—El recorrido libre medio de las moléculas de un gas juega un importante papel en los llamados *fenómenos de transporte*, en los cuales una propiedad de las moléculas del gas, inicialmente repartida en forma heterogénea, tiende a uniformarse como consecuencia de la agitación molecular. Esta propiedad así transportada puede ser la cantidad de movimiento dando lugar a los fenómenos de viscosidad o la energía interna originando la *conductividad térmica*.

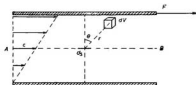


Fig. 25.3.—Viscosidad de gases

Los efectos debidos a la viscosidad surgen cuando las diferentes partes de un fluido están en movimiento relativo unas con otras. Supongamos dos

superficies planas sólidas, una sobre la otra, entre las cuales hay contenido un fluido (fig. 25.3). Al aplicar una fuerza constante, F , sobre una de ellas, por ejemplo la superior, entran en juego las fuerzas de fricción interna del fluido o fuerzas de viscosidad que tienden a oponerse al movimiento de una capa sobre otra. Se establece así un gradiente de velocidades dc/dz , normal a la dirección del flujo, relacionado con el área de la superficie ΔS de las placas y con la fuerza aplicada según la expresión:

$$F = \eta \Delta S (dc/dz) \quad [25.11]$$

en donde η es el coeficiente de viscosidad que sólo depende del fluido y de su temperatura (*).

La viscosidad en los líquidos se atribuye al efecto de las fuerzas de cohesión entre las moléculas relativamente próximas. En los gases, en cambio, las moléculas están demasiado alejadas para que su cohesión sea efectiva, y la viscosidad se explica, según la teoría cinética, por el *proceso de transporte de cantidad de movimiento* entre moléculas de regiones que poseen distintas velocidades. En efecto, si consideramos que las moléculas del gas situadas por encima del plano AB se mueven con una velocidad de conjunto (superpuesta a la velocidad molecular media, \bar{v}) superior a la que poseen las moléculas que están por debajo del mismo, existirá a través de AB un intercambio continuo de moléculas que serán más energéticas en la dirección de arriba abajo que al contrario. Las capas por encima de AB tienden a perder cantidad de movimiento en la dirección del flujo, y las capas inferiores tienden a ganarlo. La variación total de cantidad de movimiento que tiene lugar por segundo a través de AB es precisamente la fuerza de viscosidad, dada por [25.11].

Consideremos un elemento de volumen dV situado a la distancia r de la superficie dS en el plano AB , formando un ángulo θ con la normal. Según vimos en la sección 25.2 (fórmula [25.7]), si n es el número de moléculas por unidad de volumen y v la frecuencia de choque de una molécula, el número de recorridos libres originados en dV durante el tiempo dt es:

$$vn \, dV \, dt$$

De éstos, como las direcciones de las velocidades están distribuidas al azar en el espacio, una fracción:

$$\frac{dS \cos \theta}{4\pi r^2} vn \, dV \, dt$$

viaja en la dirección del elemento de superficie dS , y en virtud de las leyes de probabilidad expuestas en la sección anterior (fórmula [25.10]) sólo la fracción $e^{-r/\lambda}$ recorrerá la distancia r sin realizar una nueva colisión. Por tanto, el número total de moléculas que alcanzará dS es:

$$\frac{dS \cos \theta}{4\pi r^2} vn e^{-r/\lambda} dV \, dt$$

(*) Las sustancias que no obedecen la ecuación [25.11] se llaman no newtonianas.

y sustituyendo dV por su valor en coordenadas esféricas, $dV = r^2 \sin \theta d\theta d\varphi dr$, resulta:

$$dN_{br} = \frac{v n dS dt}{4\pi} \sin \theta \cos \theta d\theta d\varphi e^{-r/\lambda} dr \quad [25.12]$$

Integrando la expresión anterior desde 0 a $\pi/2$ para θ , de 0 a 2π para φ y de 0 a ∞ para r , resulta, para el número total de colisiones sobre dS procedentes de todas las direcciones en el tiempo dt :

$$N_c = v n \lambda dS dt / 4 \quad [25.13]$$

Como es lógico, en la unidad de tiempo y por unidad de superficie el número de colisiones será:

$$v n \lambda / 4 = \bar{n} v / 4$$

de acuerdo con el resultado obtenido en la sección 25.1, que no precisó el conocimiento del recorrido libre medio.

El valor medio de la altura por encima (o por debajo) de AB , a la cual una molécula ha realizado su último choque antes de cruzar dicha superficie, se obtiene multiplicando la altura $r \cos \theta$ por dN_{br} , integrando de nuevo respecto a θ , φ , r y dividiendo por el número total N_c :

$$\bar{z} = \frac{\iiint r \cos \theta dN_{br}}{v n \lambda dS dt / 4} \quad [25.14]$$

El numerador de la expresión anterior vale $(1/6) v n \lambda^3 dS dt$, con lo cual resulta para \bar{z} el valor:

$$\bar{z} = 2\lambda/3 \quad [25.15]$$

Por tanto, si la velocidad de flujo del gas en el plano AB es c , las correspondientes velocidades de desplazamiento en dos planos, p_1 y p_2 (figura 25.4), separados de AB por la distancia $2\lambda/3$, serán:

$$c + (2\lambda/3) dc/dz \quad \text{y} \quad c - (2\lambda/3) dc/dz$$

admitiendo un gradiente constante de velocidades.

La cantidad de movimiento total transportada por las moléculas que cruzan la superficie de arriba abajo y de abajo arriba será, respectivamente, por unidad de área y de tiempo:

$$G \downarrow = \frac{1}{4} \bar{n} v m \left(c + \frac{2}{3} \lambda \frac{dc}{dz} \right)$$

$$G \uparrow = \frac{1}{4} \bar{n} v m \left(c - \frac{2}{3} \lambda \frac{dc}{dz} \right)$$

Por tanto, el transporte neto de cantidad de movimiento por unidad de superficie y de tiempo, igual a la fuerza de viscosidad por unidad de superficie [25.11], será:

$$G | - G | = \frac{\Delta G}{\Delta S \cdot \Delta t} = \frac{1}{3} \bar{n} \bar{v} m \lambda \frac{dc}{dz} = \frac{F}{\Delta S} = \eta \frac{dc}{dz}$$

de donde resulta:

$$\eta = \frac{1}{3} \bar{n} \bar{v} m \lambda = \frac{\bar{v} m}{3\sigma} \quad [25.16]$$

ecuación válida para la determinación de σ y, por tanto, de diámetros moleculares.

Para la deducción de η hemos hecho numerosas simplificaciones. Un tratamiento detallado, sin embargo, sólo afecta al valor numérico del coeficiente, dejando invariable la proporcionalidad de η con el producto $\bar{n} \bar{v} m \lambda$. Como λ , por otra parte, es inversamente proporcional a n , resulta que la

viscosidad gaseosa es independiente del número de moléculas por unidad de volumen, n , y por tanto, de la presión del gas. En cambio, teniendo en cuenta que \bar{v} es igual a $(8RT/\pi M)^{1/2}$ vemos claramente que el coeficiente de viscosidad de los gases es proporcional a la raíz cuadrada de la temperatura absoluta (al contrario que en los líquidos) y es independiente de la presión (o densidad). Este importante resultado teórico, llamado *ley de*

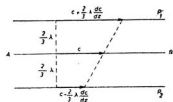


Fig. 25.4.—Gradiente de velocidades en un gas

Maxwell de las viscosidades gaseosas, se ha comprobado experimentalmente, justificando uno de los más brillantes éxitos de la teoría cinética de los gases en su primera época. Basta para ello, como hizo Maxwell, estudiar a diferentes presiones el amortiguamiento en el seno de un gas de las oscilaciones de una serie de placas suspendidas de un hilo que van intercaladas con otras placas fijas como indica la figura 25.5. Cualitativamente es fácil entender la independencia de la viscosidad con la densidad de un gas en condiciones normales: aunque el número de portadores de cantidad de movimiento crece con la presión, sus interacciones mutuas se incrementan también en la misma dirección, tendiendo a neutralizar cualquier cambio.

Experiencias realizadas posteriormente demuestran que cuando la presión se hace muy pequeña la viscosidad tiende a anularse (fig. 25.6). Ésto es lógico, pues basta pensar que en el límite, cuando ya no existen moléculas, el transporte no existe. En general, los fenómenos de transporte dependerán de la relación existente entre el recorrido libre medio del gas y las dimensiones de la vasija que lo contiene. Si, como ocurre en condiciones normales, λ es pequeño en comparación con las dimensiones del recinto, el transporte de cantidad de movimiento, energía o materia vendrá regido esencialmente por las colisiones mutuas de las moléculas gaseosas;

pero si el gas está muy enrarecido, λ puede llegar a tener un valor grande comparado con las dimensiones del recinto, las colisiones entre las moléculas del gas serán muy raras y el único efecto de importancia será el determinado por los choques entre

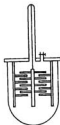


Fig. 25.5.—Aparato de Maxwell para estudiar la viscosidad de un gas.

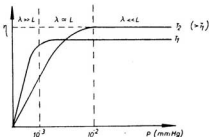


Fig. 25.6.—Variación de la viscosidad con la presión

las moléculas gaseosas y las paredes de la vasija. Como una medida del enrarecimiento de un gas puede utilizarse el número sin dimensiones:

$$K_n = \lambda/L \quad [25.17]$$

en donde L es una dimensión lineal característica del sistema. El número K_n se denomina *número de Knudsen* en honor de Martin Knudsen, que fue el primer investigador en el campo de los gases ultraenrarecidos (*gases de Knudsen*).

25.5. Conductividad térmica de los gases.—La propagación del calor en los gases por conducción puede explicarse, según la teoría cinética, de un modo similar al de la viscosidad. En efecto, supongamos que en el seno de un gas tenemos dos planos fijos, P_1 y P_2 (fig. 25.7), a temperaturas distintas $T_1 > T_2$ de modo que se establece un gradiente de temperaturas dT/dz normal al plano. Según la interpretación cinética de la temperatura, las moléculas de gas en contacto con la pared P_1 poseen energía cinética superior a las que están en contacto con P_2 . En virtud del gradiente de temperatura se

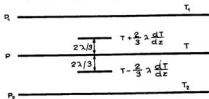


Fig. 25.7.—Conductividad térmica de los gases. Para evitar efectos de convección P_1 está a mayor temperatura que P_2 .

establecerá un transporte continuo de moléculas y los intercambios de energía cinética que se producen por choques elásticos entre las moléculas tienden a producir la homogeneidad.

Según el principio de equipartición, la energía media de una molécula a la temperatura T es $lkT/2$, siendo l el número de grados de libertad. Por tanto, el flujo de energía neto transportado por las moléculas del gas que inciden en el plano intermedio P a temperatura T por unidad de superficie y unidad de tiempo ($n\bar{v}/4$) será la diferencia entre la energía transportada por las moléculas que le atraviesan en esas condiciones desde arriba y la que aportan las moléculas incidentes desde abajo en iguales condiciones, o sea:

$$E| - E| = \left\{ \frac{1}{4} n\bar{v} \cdot \frac{1}{2} lk \left[T + \frac{2}{3} \lambda \frac{dT}{dz} \right] \right\} - \left\{ \frac{1}{4} n\bar{v} \cdot \frac{1}{2} lk \left[T - \frac{2}{3} \lambda \frac{dT}{dz} \right] \right\} = \frac{1}{6} n\bar{v}lk\lambda \frac{dT}{dz} \quad [25.18]$$

en donde de nuevo hemos supuesto que las moléculas que cruzan el plano proceden todas de la misma distancia $2\lambda/3$ en que verificaron el último choque.

Por otra parte, de acuerdo con la definición de flujo calorífico ϕ dado en la sección 8.2, la cantidad de calor que por unidad de tiempo atraviesa el plano, P , por unidad de superficie vale:

$$\phi = K (dT/dz) \quad [25.19]$$

siendo K el coeficiente de conductividad interna del gas. Igualando esta expresión con la [25.18] resulta para K el valor:

$$K = (1/6) n\bar{v}lk\lambda \quad [25.20]$$

es decir, teniendo en cuenta que $v = \sqrt{8RT/\pi M}$ y $\lambda n = 1/\sigma$ resulta que la *conductividad térmica es proporcional a la raíz cuadrada de la temperatura absoluta y es independiente de la presión (o densidad)*.

Entre el coeficiente de conductividad térmica de un gas, dado por [25.20], y el de viscosidad, expresado por [25.16], existe la relación:

$$\frac{K}{\eta} = \frac{n\bar{v}lk\lambda/6}{n\bar{v}m\lambda/3} = \frac{lk}{2m} \quad [25.21]$$

y sustituyendo los valores $l = 2C_v/R$ [C_v = calor molar a volumen constante (sec. 24.7)] y $m = M/N_A$ resulta:

$$\frac{K}{\eta} = \frac{C_v}{M} = c, \quad [25.22]$$

siendo c_v = calor específico a volumen constante, relación de gran interés en la teoría cinética de los gases porque no contiene las magnitudes λ y \bar{v} que representan valores medios. De la ecuación resulta también $c_v \eta / K = 1$. Es decir, para los gases ideales el llamado número de Prandtl, $N_p = c_v \eta / K$, en donde c_p = calor específico a presión constante, será $N_p = \gamma$, es decir, coincide con el coeficiente adiabático, γ .

La independencia de la conductividad de un gas con la presión puede demostrarse de un modo cualitativo con la siguiente experiencia. En la vasija, V (fig. 25.8), que en sus dobles paredes contiene aire, se encierra un

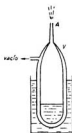


Fig. 25.8. — Independencia de la conductividad térmica de un gas con la presión

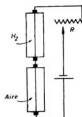


Fig. 25.9. — El hidrógeno posee una conductividad térmica muy superior a la del aire.

líquido volátil y combustible y se calienta ligeramente. El líquido se vaporiza y se quema en el extremo del tubo, A , con una llama tanto más alta cuanto mayor sea el flujo de vapor. Haciendo el vacío en la doble pared de V se comprueba que esta altura no varía, lo que demuestra que la conductividad del aire que deja pasar el flujo desde la fuente de calor al líquido no se ha alterado al disminuir la presión. Lo mismo que en el caso de la viscosidad, si el vacío es elevado aumenta λ , y cuando el número de Knudsen se aproxima a la unidad, la teoría anterior deja de cumplirse y la conductividad del gas disminuye hasta anularse si el vacío es total. Esto explica la posibilidad de obtener aislamiento térmico por medio de vasijas especiales (vasos Dewar).

Es interesante destacar la gran conductividad del hidrógeno (ocho veces superior a la del aire), lo que se explica por los elevados valores que poseen \bar{v} y λ . Se puede comprobar (fig. 25.9) haciendo pasar la corriente eléctrica por dos hilos de platino idénticos puestos en serie e introduciendo uno de ellos en atmósfera de hidrógeno y el otro en atmósfera de aire. Sólo el segundo se pone incandescente, lo que demuestra su menor conductividad frente a la del hidrógeno.

25.6. Manómetro Pirani.—El manómetro Pirani está basado en el hecho de que a presiones suficientemente bajas ($\lambda \gg L$) la conductividad térmica de un gas deja de ser independiente de la presión. Consta de un filamento de tungsteno, que se pone incandescente al paso de una corriente eléctrica, encerrado dentro de un tubo de vidrio que se conecta al sistema de vacío. A presiones muy bajas las pérdidas de calor experimentadas por el filamento dependerán de la presión, y por tanto, midiendo esta pérdida calorífica, puede determinarse la presión. Para medir las pérdidas de calor basta hacer pasar por el filamento una corriente constante y medir su resistencia (es decir, su temperatura).

El aparato se contrasta con un manómetro Mac-Leod y permite medir presiones comprendidas entre 1 mm. y 10^{-4} mm. Hg. A mayores presiones (algunos milímetros de mercurio) la sensibilidad decrece rápidamente, pues la potencia disipada en el filamento tiende hacia un límite independientemente del número de moléculas que chocan con el filamento cada segundo.

EJERCICIOS

1. Calcúlese el número de choques por segundo y por cm^2 de pared de las moléculas de aire en condiciones normales.
2. Para un gas en determinadas condiciones $\lambda = 0.01$ mm. En un mol de este gas, ¿cuántas moléculas existen que posean un recorrido libre medio superior a 0.02 mm.?
3. Una vasija de 2 l. contiene nitrógeno a 1 atm. y 25°C ; a) ¿cuántos choques por minuto efectúa una molécula contra otras?, y b) ¿cuál es la frecuencia de choque contra 1 mm^2 de superficie del recipiente?
4. Calcúlese el número de moléculas que por segundo atraviesan un orificio circular de 1 mm^2 de superficie practicado en un tabique que separa dos recintos con nitrógeno a la misma presión, $p = 1.5$ atm., y temperatura, $t = 45^\circ\text{C}$.
5. Calcúlese la viscosidad del hidrógeno a 27°C , sabiendo que el diámetro molecular es de 274 angstroms.
6. Tenemos un mol de nitrógeno en condiciones normales dentro de un recinto cúbico. Hállese el número de moléculas que chocan cada segundo sobre 1 cm^2 de pared con un ángulo de incidencia de 60° y un intervalo angular de 2 minutos.
7. Gas electrolítico ($2\text{H}_2 + \text{O}_2$) contenido en un recipiente se escapa a través de un orificio pequeño. ¿Cuál será la composición del gas que sale inicialmente? (Respuesta, $\text{H}_2/\text{O}_2 = 8$.)
8. Teniendo en cuenta [25.2, a], determinar la presión de vapor del helio líquido a la temperatura de 1°K si la medida se hace con un manómetro de mercurio situado a la temperatura ambiente de 27°C y conectado al recinto que contiene el helio por un tubo delgado. El manómetro indica una presión p . (R. $P. \approx p/7$.)
9. Determinar el recorrido libre medio de un electrón que se mueve entre las partículas de un gas. Considérese el electrón como una masa puntual que se mueve a una velocidad tan elevada que frente a ésta las moléculas del gas puede admitirse que están en reposo. (R. $\lambda = 4/\sigma n$.)
10. Representar en un gráfico el número de moléculas «supervivientes» en función del recorrido realizado sin verificar un choque (ecuación [25.10]). ¿Qué tanto por ciento de N corresponde a un recorrido igual a 10λ ?
11. Calcular la frecuencia de colisión (número de choques por segundo) de una molécula de nitrógeno de diámetro 3.5 \AA a 0°C y una presión de 760 mm. de mercurio. (R. $\nu \approx 4.7 \cdot 10^9$ choques/s.)
12. La conductividad térmica del hidrógeno es siete veces mayor que la del nitrógeno a 0°C . ¿Qué relación existe entre sus diámetros moleculares? [R. $d(\text{H}_2)/d(\text{N}_2) = 0.72$.]

26.1. Bases de la estadística clásica.—La teoría cinética estudiada en los capítulos precedentes permitió explicar las propiedades de los gases partiendo de un modelo molecular al que se aplicaban las leyes de la mecánica. En este capítulo iniciamos un método más general, conocido con el nombre de *mecánica estadística*, basado esencialmente en la aplicación de las leyes de probabilidad a grandes conjuntos de moléculas. Las ideas fundamentales se debieron a Thomson, y el desarrollo de lo que viene denominándose *estadística clásica*, a los trabajos de Maxwell, Boltzmann y Gibbs.

La mecánica estadística tiene por objeto interpretar y predecir las propiedades macroscópicas de los sistemas en función de las propiedades de los elementos microscópicos (átomos, moléculas, iones, electrones, etc.) que los componen. Si se tratara de un sistema mecánico podríamos en principio determinar su posición en el espacio y en el tiempo, integrando las correspondientes ecuaciones del movimiento (tantas como grados de libertad tiene el sistema). Pero en el caso de un sistema físico o químico, como es el caso de un gas constituido por un gran conjunto de moléculas, resulta prohibitiva la aplicación de las ecuaciones del movimiento a cada una de ellas. Y aunque lo hiciéramos así, el resultado no nos daría ninguna luz acerca de las propiedades macroscópicas termodinámicas, tales como la entropía, calores específicos, energía interna, etc.

A primera vista parece, pues, que cuando el número de elementos de un sistema crece a tal extremo, la complejidad es tan grande que resulta imposible deducir cualquier traza de regularidad en su comportamiento. Pronto veremos que no es así, sino que en el caso de sistemas formados por un gran número de partículas existen regularidades claras y distintivas.

Estas *leyes estadísticas*, que surgen como consecuencia de la existencia de grandes conjuntos de partículas en un sistema, no pueden explicarse mediante la mecánica pura, como tampoco tiene ningún sentido su aplicación a sistemas mecánicos formados por un número escaso de partículas. Comenzaremos por establecer algunas definiciones básicas en la mecánica estadística.

26.2. El espacio fásico molecular.—Supongamos un sistema macroscópico constituido por N moléculas idénticas, cada una de ellas con l grados de libertad. El estado de este sistema tal como lo describiría un observador hipotético que pudiera distinguir las moléculas vendría especificado por los valores de l *coordenadas generalizadas* q_1, \dots, q_l y sus correspondientes *velocidades* (o cantidades de movimiento) *generalizadas* $\dot{q}_1 = dq_1/dt$ ($\dot{q}_1, \dots, \dot{q}_l$). De este modo los estados diferentes del sistema pueden ser descritos matemáticamente por puntos en un *espacio fásico* o *espacio- μ* , que es un hiperespacio cuyos ejes representan las coordenadas y velocidades generalizadas del sistema. Cada sistema tiene su propio estado fásico con un número de dimensiones igual al doble de grados de libertad. El conjunto de puntos del espacio fásico correspondientes a valores determinados de las coordenadas y velocidades representa un estado definido del sistema. Este estado cambiará con el tiempo y cada *punto fásico* describirá una línea en el espacio de las fases que se denomina *trayectoria fásica*.

El caso más sencillo que podemos imaginar es el de un gas ideal monoatómico. Cada molécula vendrá especificada cuando se conozcan sus seis coordenadas x, y, z, v_x, v_y, v_z y, por lo tanto, el espacio fásico correspondiente sería de seis dimensiones.

El espacio fásico molecular puede subdividirse en recintos elementales de volumen $\Delta\tau$ que denominaremos *celdas*, cuyas dimensiones serían $dq_1, dq_2, \dots, dq_l, d\dot{q}_1, d\dot{q}_2, \dots, d\dot{q}_l$ en un espacio de coordenadas y velocidades. No obstante, en mecánica estadística es preferible especificar un sistema por sus coordenadas y por sus cantidades de movimiento, p_i en lugar de las velocidades, lo cual ofrece considerables ventajas; la más importante es que el producto de los errores mínimos en la determinación de q y de p posee el orden de magnitud y las dimensiones físicas (acción) de la constante h de Planck: $\Delta q \Delta p \simeq h$, *principio de incertidumbre de Heisenberg*. De este principio se deduce que el volumen más pequeño de significado físico en el espacio fásico μ es h^2 .

Con esta última notación un hiperespacio de seis coordenadas tendrá las dimensiones de una acción elevada al cubo. Si el hiperespacio posee l grados de libertad su volumen será homogéneo con una acción elevada a la potencia l . Las dimensiones de las celdas han de ser lo suficientemente pequeñas para que podamos aplicar el cálculo diferencial, pero lo suficientemente grandes para que cada celda contenga un gran número de puntos fásicos. El «hipervolumen» de cada celda, según el espacio utilizado, será:

$$\Delta\tau(q, \dot{q}) = dq_1 dq_2 \dots dq_l d\dot{q}_1 d\dot{q}_2 \dots d\dot{q}_l$$

o bien:

$$\Delta\tau(q, p) = dq_1 dq_2 \dots dq_l dp_1 dp_2 \dots dp_l$$

En el caso particular del gas monoatómico citado antes, el hipervolumen de una celda sería:

$$\Delta\tau = dx dy dz dv_x dv_y dv_z$$

o bien:

$$\Delta\tau = dx dy dz dp_x dp_y dp_z$$

Todas las moléculas de la misma celda se caracterizan por poseer las mismas coordenadas, y el estado del gas puede describirse si se conocen las coordenadas de las diferentes celdas y el número de moléculas que cada una de ellas contiene. Así, si cada una de estas celdas contiene δN puntos físicos se llama *función de distribución estadística* o *densidad de puntos físicos* $\rho(q, \dot{q})$, o bien $\rho(q, p)$, al cociente:

$$\rho(q, \dot{q}) = \frac{\delta N}{\Delta \tau(q, \dot{q})} \quad \text{o} \quad \rho(q, p) = \frac{\delta N}{\Delta \tau(q, p)} \quad [26.1]$$

Un caso simple de ρ es la función de distribución de velocidades que estudiamos en el capítulo 24.

El concepto de función de distribución es útil para definir el valor medio de una magnitud A en mecánica estadística.

$$\overline{A(q, p)} = \frac{1}{N} \int \dots \int A \rho \Pi dq_i \Pi dp_i \quad [26.2]$$

26.3. Conjuntos de Gibbs.—Para el estudio de los sistemas de partículas que intercambian energía entre sí, Gibbs ideó el concepto de *conjunto*. Un conjunto es una colección de un gran número de sistemas, M , que ocupan volúmenes de igual tamaño, V , cada uno de los cuales posee el mismo número de partículas, N , y están sometidos a las mismas condiciones externas.

Si cada uno de los sistemas que componen el conjunto poseen igual energía y están aislados, de modo que no pueden intercambiar masa ni energía, el conjunto se llama *microcanónico* o *ergódico*. Por ejemplo, M muelles suspendidos del techo rígido de una habitación y puestos en movimiento con amplitudes y fases arbitrarias constituirían un conjunto microcanónico.

Si los sistemas del conjunto pueden intercambiar energía, pero no masa, el conjunto se llama *canónico*. Este es el caso que se presenta si los muelles del ejemplo anterior están suspendidos de un techo elástico, de modo que la energía de los sistemas puede transmitirse de unos a otros. Igualmente las moléculas de un gas en equilibrio térmico que chocan entre sí e intercambian energía cinética forman un sistema canónico. Para muchos propósitos el sistema canónico es más útil que el microcanónico y es más abundante en la naturaleza.

Por último, un conjunto se llama *gran canónico* cuando está compuesto por sistemas que pueden intercambiar energía y masa. El número N de átomos, así como la energía interna de cada sistema, fluctúa alrededor de valores medios. Una mezcla gaseosa de I_2 , H_2 e IH formarían un conjunto gran canónico, ya que por colisión los sistemas pueden intercambiar átomos, así como energía. En general, se aplicarán a sistemas en los que tengan lugar reacciones químicas, así como a procesos de creación y aniquilación de pares.

26.4. Teorema de Liouville.—Para la representación de los conjuntos es conveniente utilizar hiperespacios de $2NI$ dimensiones o espacios Γ , en los cuales un punto representa todas las coordenadas y cantidades de movimiento de las N partículas de un sistema, es decir, su estado instantáneo.

Una nube de M puntos en este espacio Γ representaría el estado instantáneo de todos los miembros de un conjunto microcanónico. Al no haber intercambio de energía entre los miembros del conjunto cada punto representativo en el espacio Γ se mueve independiente de los otros a lo largo de su propia trayectoria.

Si hay un número suficientemente grande M de sistemas que componen el conjunto es posible definir una densidad de puntos representativos en el espacio de las fases de un modo similar a la indicada en [26.1]. Esta densidad ρ es una función de la posición en el espacio de las fases y del tiempo, gas en una habitación es una función

f , de igual modo que la densidad del gas en una habitación es una función de la posición y del tiempo. Es decir:

$$\rho = f(q_i, p_i, \tau), \text{ en donde } i = 1, 2, \dots, NI$$

El teorema de Liouville afirma que a lo largo de cualquier trayectoria la densidad de puntos representativos de un conjunto microcanónico en el espacio Γ es invariable con el tiempo. La mecánica analítica expresa este resultado del modo siguiente:

$$\frac{d\rho}{d\tau} = \sum_i \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \sum_i \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i + \frac{\partial \rho}{\partial \tau} = 0$$

que traduce la «incompresibilidad» del «fluido» formado por la «constelación» de los puntos figurativos.

En la figura 26.1 se representa un volumen elemental de forma arbitraria en el espacio de las fases en dos tiempos sucesivos. El teorema de Liouville viene a afirmar que el volumen de este elemento es el mismo en todo momento, cualquiera que sea la deformación sufrida.

Con la ayuda del teorema de Liouville podemos construir conjuntos con la interesante propiedad de que el estado del conjunto no varía con el tiempo aunque alguno de sus miembros experimente variación. Tal conjunto se llama estacionario, cumpliéndose que la densidad de los puntos representativos en el espacio de las fases es independiente del tiempo. Estos conjuntos estacionarios corresponden a la noción de equilibrio termodinámico, es decir, a una situación en que a gran escala (el conjunto) nada varía con el tiempo, mientras que a escala microscópica hay cambios rápidos y drásticos con el tiempo.

26.5. Macroestados y microestados de un sistema.—El estado macroscópico de un sistema o *macroestado* es el observado por un experimentador. Su descripción viene dada con la exactitud que corresponde a los

métodos de medida utilizados. La presión, la temperatura y la densidad son propiedades macroscópicas.

El estado microscópico de un sistema especifica el estado del sistema hasta en sus últimos detalles. La mejor especificación sería la de precisar las coordenadas y las cantidades de movimiento de todas las moléculas que constituyen el sistema en cada instante, es decir, determinar *cuáles* son las moléculas que existen en cada celda del espacio fásico. Para conseguir una precisión absoluta el volumen de las celdas $\Delta\tau$ debería tender a cero, pero la aplicación de los métodos estadísticos exige que este volumen sea suficientemente grande para que en cada recinto haya un gran número de moléculas y la función de distribución ρ sea una función continua de la posición. Cada una de las diferentes distribuciones de las N moléculas de un sistema entre las celdas de un sistema fásico, que discrepan entre sí porque al menos una molécula ocupa una celda distinta, constituyen un *microestado* del sistema. Planck denominaba *compleciones* a los microestados, y la hipótesis fundamental de la mecánica estadística admite que *todas las compleciones de un sistema tienen la misma probabilidad*, es decir, en un tiempo suficientemente largo cualquier compleción tiene lugar con igual frecuencia.

Sin embargo, si todas las moléculas son idénticas y, por tanto, indiscernibles, la descripción detallada de un microestado es totalmente innecesaria para determinar el estado macroscópico, función de las propiedades observables del sistema. Así, por ejemplo, la presión ejercida por un gas depende del número de moléculas que tienen unas velocidades determinadas y no de cuáles moléculas poseen dichas velocidades. Esto viene a decir que todos los microestados que resulten de uno determinado, permutando entre sí las moléculas de modo que no varíe el número de las que existen en cada celda (no varía la densidad de puntos fásicos), corresponden a un mismo estado macroscópico.

El número de microestados o compleciones de un estado macroscópico determinado recibe el nombre de *probabilidad termodinámica* o *peso estadístico*, W , y sirve para darnos una medida de la probabilidad de ocurrencia del estado termodinámico.

Veamos un ejemplo para fijar las ideas. Tomemos dos moléculas (blanca y negra) y distingamos tres celdas en el espacio fásico. Los estados macroscópicos posibles vendrán fijados por los números de ocupación N_1 , N_2 y N_3 de moléculas en cada recinto. Así, la serie de números de ocupación:

$$[N_i] = [2, 0, 0]$$

representa un macroestado en el que las dos moléculas están en la primera celda y las otras dos están vacías. Los macroestados posibles serían en total seis:

$$[2, 0, 0] ; [0, 2, 0] ; [0, 0, 2] ; [1, 0, 1] ; [0, 1, 1] ; [1, 1, 0]$$

Las distintas formas de situar las dos partículas discernibles en las tres celdas viene indicado en la figura 26.2.

Los macroestados 1, 2 y 3 tienen una sola posibilidad de distribución de las moléculas, y por tanto, a cada uno de ellos le corresponde una pro-

bilidad termodinámica igual a la unidad; en cambio, los macroestados 4, 5 y 6 poseen dos posibilidades que resultan de permutar de celda las dos moléculas, es decir, $W = 2$. En total, el número de distribuciones microscópicas es $3^2 = 9$, y en general, si existen i celdas y N moléculas, sería i^N .

	1	2	3	4	5	6
celda 1	● ○			○ ●		● ○
celda 2		● ○			○ ●	○ ●
celda 3			● ○	● ○	● ○	

Fig. 26.2. — Distribuciones posibles de dos partículas en tres celdas.

La probabilidad matemática de los estados macroscópicos 1, 2 y 3 sería $w = 1/9$, y la de los estados 4, 5 y 6 sería $w' = 2/9$. En general, $w = W/i^N$.

En cuanto a la probabilidad termodinámica o peso estadístico, puede deducirse en general para el caso de i celdas y N moléculas,

teniendo en cuenta que el número total de permutaciones de N elementos es $N!$, pero para excluir aquellas que resultan de permutar entre sí las partículas de cada recinto tendremos que dividir por los valores $N_1! N_2! \dots N_i!$, que corresponden a las distintas permutaciones ineficaces en cada celda, es decir:

$$W = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_i!} = \frac{N!}{\prod N_i!} \quad [26.3]$$

La ecuación anterior nos expresa, por tanto, el número de compleciones que corresponden al caso en que hay N_1 moléculas en la celda 1, N_2 moléculas en la celda 2..., N_i moléculas en la celda i .

Así, en el ejemplo especificado, $N = 2$, y para los estados macroscópicos 1, 2 y 3 resulta:

$$W = 2!/2!0!0! = 1$$

y para los 4, 5 y 6:

$$W' = 2!/1!1!0! = 2$$

La probabilidad termodinámica es siempre un número entero igual o mayor que la unidad, mientras que la probabilidad matemática w varía entre 0 y 1. No obstante, ambos conceptos son proporcionales:

$$W/W' = w/w' \quad [26.4]$$

26.6. Entropía y probabilidad.—La fórmula [26.3] nos indica claramente que la probabilidad termodinámica de un estado aumenta a medida que la distribución de los elementos entre las celdas es más uniforme, o sea crece a medida que se desordenan las moléculas. El estado menos probable sería aquel en que todos los factores del denominador, excepto uno, fueran iguales a $0! = 1$, lo cual significaría que todas las celdas, excepto una, estarían desocupadas y la celda ocupada contendría los N elementos;

sería entonces $W = 1$ y el orden sería perfecto. De acuerdo con la ecuación $S = K \ln W$, que expusimos sin demostrar en la sección 10.10, esto significa que *la entropía que corresponde al orden perfecto es nula*. En cambio, *el estado de máxima probabilidad es el que corresponde al movimiento perfectamente desordenado*, en cuyo caso la distribución de las moléculas en cada celda es uniforme y *la entropía es máxima*.

La existencia de una relación entre S y W es lógica por el hecho de que la entropía de un sistema aislado tiende a un valor máximo, y lo mismo ocurre con la probabilidad termodinámica. Según Boltzmann, la entropía de cada estado macroscópico es función exclusiva de la probabilidad:

$$S = f(W)$$

Supongamos dos sistemas independientes que se combinan para dar un solo sistema. La entropía de la combinación es la suma de las entropías de los dos componentes:

$$S = f(W) = S_1 + S_2 = f(W_1) + f(W_2)$$

Por otra parte, cada microestado de un componente del sistema puede combinarse con todos los microestados del otro componente para dar un nuevo microestado del sistema total. La probabilidad termodinámica total W será igual al producto de las dos probabilidades componentes W_1 y W_2 , o sea:

$$f(W_1 W_2) = f(W_1) + f(W_2)$$

A partir de esta ecuación funcional puede determinarse la forma de la función f , que satisface dicha igualdad. En efecto, derivando ambos miembros respecto a W_1 (permaneciendo W_2 constante) resulta:

$$W_2 \dot{f}(W_1 W_2) = \frac{df(W_1)}{dW_1}$$

en donde \dot{f} representa $\partial f / \partial W$.

Derivando de nuevo respecto a W_2 (permaneciendo constante W_1), será:

$$\dot{\dot{f}}(W_1 W_2) + W_1 W_2 \ddot{f}(W_1 W_2) = 0$$

o sea:

$$\dot{\dot{f}}(W) + W \ddot{f}(W) = 0$$

en donde:

$$\ddot{f} = \partial^2 f / \partial W^2 = \partial^2 f / \partial W^2$$

La ecuación anterior es una ecuación diferencial de segundo orden de la forma típica $dy/dx + x \partial^2 y / \partial x^2 = 0$. Haciendo la sustitución $dy/dx = z$ resulta $z + x dz/dx = 0$, o sea $dz/z = -dx/x$, que integrada da $\ln(zx) = \text{constante}$, o sea $zx = \text{constante}$. Por tanto: $x dy/dx = k$ (constante), e integrando de nuevo queda $y = k \ln x + \text{constante}$. Llevando este mismo razonamiento a la ecuación diferencial deducida y recordando que $S = f(W)$, resulta:

$$S = f(W) = k \ln W + \text{constante}$$

que también puede escribirse en la forma:

$$S_2 - S_1 = k \ln \frac{W_2}{W_1} \quad \begin{array}{l} \text{Ecuación} \\ \text{de Boltzmann} \end{array} \quad [26.5]$$

en donde $S_2 - S_1$ es la diferencia en entropía de dos estados particulares y W_2 y W_1 son las probabilidades termodinámicas de los dos estados en consideración. Esta ecuación es el puente de unión entre la mecánica estadística y la termodinámica y una de las más importantes de la Física (*). A una probabilidad termodinámica máxima corresponde una entropía máxima. Esta ecuación ilustra también el tercer principio de la termodinámica: «Todos los cuerpos que a 0° K han alcanzado su estado de orden perfecto ($W = 1$, todas las moléculas se encuentran en el mismo elemento de volumen del espacio fásico) poseen una entropía nula.» Por tanto:

$$S = k \ln W \quad [26.6]$$

y la entropía puede definirse como proporcional al logaritmo neperiano de la probabilidad termodinámica. El incremento de entropía en la naturaleza tiene lugar porque, *molecularmente hablando*, esto es lo más probable que ocurra.

Naturalmente, cuando aseguramos que W (y por tanto, S) ha alcanzado su valor máximo, no podemos afirmar que éste perdurará indefinidamente. En el movimiento caótico de las moléculas pueden ocurrir variaciones estadísticas respecto al valor máximo de W , pero las variaciones grandes serán raras y normalmente sólo cabe esperar *pequeñas fluctuaciones*. Ello significa que el estado de máxima entropía es *sólo el más probable*. El 2.º principio no es, por tanto, una verdad intangible, sino más bien un principio de alta probabilidad.



Fig. 26.3.—Cálculo de k .

En cuanto a la constante de integración, k es una constante universal que puede deducirse aplicando la ecuación [26.5] a un caso particular en el que sea posible calcular la entropía y la probabilidad. Por ejemplo, consideremos N moléculas de un gas perfecto que ocupan un volumen V_1 y comparemos este estado con otro formado por el mismo número de moléculas en un volumen mayor V_2 , a igual temperatura. Para calcular la probabilidad de encontrar las moléculas del gas en el volumen V_1 o V_2 , consideremos un volumen de referencia V_3 , mayor que V_1 o V_2 (fig. 26.3). Si el gas se encuentra en equilibrio la probabilidad de encontrar una molécula en cualquier parte de V_3 es la unidad. La probabilidad matemática de encontrar la molécula en V_1 será V_1/V_3 , y de encontrarla en V_2 será V_2/V_3 . Como en un gas ideal la localización de una molécula es

(*) Esta expresión goza de tal renombre que ha sido esculpida junto al nombre de Boltzmann en su tumba, en el Zentralfriedhof de Viena.

independiente de la situación de las restantes, la probabilidad matemática de encontrar dos moléculas en V_1 es $(V_1/V_3)^2$, y de encontrarla en V_2 es $(V_2/V_3)^2$. Procediendo de igual modo para las N partículas en V_1 la probabilidad es $w_1 = (V_1/V_3)^N$ y en V_2 será $w_2 = (V_2/V_3)^N$. Evidentemente:

$$\frac{w_2}{w_1} = \frac{W_2}{W_1} = \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^N$$

y según [26.5]:

$$S_2 - S_1 = kN \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Por otra parte, sabemos que en un proceso isoterma la variación de entropía correspondiente a la expansión isoterma irreversible desde el volumen V_1 al volumen V_2 vale:

$$S_2 - S_1 = \int \frac{\Delta Q}{T} = \frac{N}{N_A} R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

que igualada con la anterior nos da:

$$k = R/N_A$$

Por tanto, k es la constante de Boltzmann, ya definida en capítulos anteriores.

26.7. Estado de máxima probabilidad. Ley de distribución de Maxwell-Boltzmann.—El macroestado más probable es de particular importancia en mecánica estadística; sus propiedades serán casi idénticas a las propiedades medias del conjunto y, por tanto, su conocimiento es suficiente para predecir las propiedades macroscópicas del mismo. Boltzmann admite que el estado de un gas que corresponde al equilibrio estadístico es aquel cuya probabilidad es un máximo.

Para su deducción calcularemos el máximo de la función W compatible con las condiciones del sistema. Por ser ordinariamente muy grandes los números N, N_1, \dots, N_i de la fórmula [26.3], el cálculo directo de los factoriales se hace prácticamente imposible y hay que recurrir a la fórmula aproximada de Stirling:

$$\ln N! = N \ln N - N$$

Tomando, pues, logaritmos en la fórmula [26.3] y aplicando la fórmula de Stirling resulta:

$$\begin{aligned} \ln W &= \ln N! - \sum \ln N_i! = N \ln N - N - \sum N_i \ln N_i + \sum N_i = \\ &= N \ln N - \sum N_i \ln N_i \end{aligned} \quad [26.7]$$

en donde el sumatorio se extiende al número total de celdas.

El estado de máxima probabilidad se obtendrá aplicando el cálculo de variaciones a [26.3] o, lo que es lo mismo, a [26.7]. El problema consiste en ajustar los valores de N_i que hacen máximo W , en tanto N se mantiene

constante. Esto requiere que $\delta \ln W = 0$ para las pequeñas variaciones δN_i de las moléculas de cada celda alrededor de sus valores de equilibrio en su estado de máxima probabilidad termodinámica. O sea, por ser N constante:

$$\delta \ln W = \sum N_i \delta \ln N_i + \sum \ln N_i \delta N_i = 0$$

El término $\sum N_i \delta \ln N_i$ es nulo, como puede demostrarse haciendo el desarrollo:

$$\sum N_i (1/N_i) \delta N_i = \delta \sum N_i = \delta N = 0$$

Por tanto, la condición de máximo de probabilidad queda reducida a:

$$\sum \ln N_i \delta N_i = 0 \quad [26.8]$$

para todas las variaciones posibles de N_i . Ahora bien, estas variaciones no son independientes, ya que cualquier incremento en la «población» de algunas celdas vendrá compensado por la disminución en otras. Es decir, por ser limitado el número total de moléculas:

$$\sum N_i = N = \text{constante}$$

simultáneamente con la ecuación [26.8] se cumple la condición:

$$\sum \delta N_i = 0 \quad [26.9]$$

Utilizando el *método de los multiplicadores indeterminados de Lagrange*, es decir, multiplicando la ecuación [26.9] por $-\lambda$ y sumando a la [26.8], resulta:

$$\sum (\ln N_i - \lambda) \delta N_i = 0$$

Eligiendo el valor de λ de modo que uno cualquiera de los sumandos $\ln N_i - \lambda$ sea nulo, el valor de las variaciones δN_i de los restantes sumandos puede considerarse independiente y, por tanto, cualquiera que sea su valor se cumplirá:

$$\ln N_i = \lambda \quad ; \quad N_1 = N_2 = \dots = N_i = e^\lambda$$

Es decir, el estado de máxima probabilidad corresponde al caso en que las moléculas están igualmente distribuidas entre las n celdas. El valor de λ queda determinado teniendo en cuenta que:

$$N_1 + N_2 + \dots = n e^\lambda = N$$

Por tanto, $e^\lambda = N/n$ y:

$$N_1 = N_2 = \dots = \frac{N}{n}$$

Si además de la constancia del número total de moléculas se cumple también la constancia de la energía interna total del sistema (*colectividad canónica*):

$$\sum \varepsilon_i N_i = U = \text{constante}$$

se verifica la nueva ecuación condición:

$$\sum \varepsilon_i \delta N_i = 0 \quad [26.10]$$

en donde ε_i es la energía de una molécula en la celda i . En este caso, la

simple distribución $N_i = N/n$ se modifica del modo siguiente. Aplicando el método de Lagrange a las ecuaciones condicionales [26.9] y [26.10] resulta:

$$\begin{array}{l|l} & \sum \ln N_i \delta N_i = 0 \\ \alpha & \sum \delta N_i = 0 \\ \beta & \sum \epsilon_i \delta N_i = 0 \\ \hline \ln N_i + \alpha + \beta \epsilon_i = 0 \end{array}$$

en donde α es un número puro y β es el recíproco de una energía. Es decir, W será un máximo cuando la población de las celdas responda a la ecuación:

$$N_i = \frac{1}{e^{\alpha + \beta \epsilon_i}} \quad [26.11]$$

es decir, una repartición estadística que corresponda a un estado macroscópico de probabilidad máxima está caracterizada por una ley de forma exponencial (*ley de distribución canónica de Maxwell-Boltzmann*).

Haciendo $e^{\alpha} = A$ resulta de [26.11]:

$$N_i = (1/A) e^{-\beta \epsilon_i} \quad [26.11']$$

El valor de A , y por tanto el de α , puede calcularse aplicando la condición $\sum N_i = N$.

$$(1/A) \sum e^{-\beta \epsilon_i} = N \quad [26.12]$$

El sumatorio:

$$Z = \sum e^{-\beta \epsilon_i} \quad [26.13]$$

extendido a todos los niveles energéticos ϵ_i , juega un papel importante en la mecánica estadística y se denomina *función de partición* porque depende de la forma en que se reparten las moléculas entre los recintos del espacio de las fases. Se designa con la letra Z (del alemán *Zustandsumme* o *suma de estados*). Como veremos en el capítulo siguiente a partir de Z pueden deducirse todas las propiedades termodinámicas.

De [26.12] resulta para A el valor Z/N , y por tanto, $\alpha = \ln(Z/N)$. Sustituyendo este valor de A en [26.11'] resulta:

$$N_i = (N/Z) e^{-\beta \epsilon_i} \quad [26.14]$$

Para el cálculo de β recurriremos a la relación que existe entre la entropía y la probabilidad, $S = k \ln W$, teniendo en cuenta [26.7] y el valor de N_i , dado por [26.14]:

$$\begin{aligned} S &= kN \ln N - k \sum N_i \ln N_i = kN \ln N - k \sum N_i (\ln N - \ln Z - \beta \epsilon_i) = \\ &= k(N \ln Z + \beta U) \end{aligned} \quad [26.15]$$

en donde hemos sustituido $\sum N_i \epsilon_i = U$.

Recordando la ecuación termodinámica (fórmula [10.21]):

$$(\partial S / \partial U)_v = 1/T$$

y aplicándola a [26.15], teniendo en cuenta que β depende de U , resulta:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_v = k \left[\frac{N}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \frac{\partial \beta}{\partial U} + \beta + U \frac{\partial \beta}{\partial U} \right] = \frac{1}{T} \quad [26.16]$$

Considerando el valor de Z [26.13] y la ecuación [26.14], resulta:

$$\frac{\partial Z}{\partial \beta} = - \sum \epsilon_i e^{-\beta \epsilon_i} = - \sum \epsilon_i \frac{Z N_i}{N} = - \frac{Z}{N} U$$

valor que sustituido en [26.16] nos da el siguiente resultado:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_v = k \left[-U \frac{\partial \beta}{\partial U} + \beta + U \frac{\partial \beta}{\partial U} \right] = k\beta = \frac{1}{T}$$

es decir, $\beta = 1/kT$ (*), con lo cual las ecuaciones [26.13] y [26.14] toman la forma definitiva:

$$\boxed{Z = \sum e^{-\epsilon_i/kT}} \quad \boxed{N_i = (N/Z) e^{-\epsilon_i/kT}} \quad [26.17]$$

La ecuación segunda de las [26.17] corresponde a la *distribución de Maxwell-Boltzmann*, que nos da en el equilibrio la distribución más probable de partículas entre los diversos estados de energía ϵ_i , para un sistema en el que N y U son constantes.

La «población» relativa N_i/N_j correspondiente a dos niveles de energía distintos sería:

$$N_i/N_j = e^{-(\epsilon_i - \epsilon_j)/kT}$$

Evidentemente, si todos los recintos fueran de igual energía la distribución más probable sería la homogénea.

La energía media de una partícula es:

$$\bar{\epsilon} = \frac{U}{N} = \frac{\sum N_i \epsilon_i}{\sum N_i} = \frac{\sum \epsilon_i N e^{-\epsilon_i/kT}}{N Z} = \frac{\sum \epsilon_i e^{-\epsilon_i/kT}}{\sum e^{-\epsilon_i/kT}}$$

26.8. Función de partición.—El valor numérico de Z depende evidentemente del origen de energías utilizado en la medida de ϵ_i . Normalmente

(*) La identificación de β con $1/kT$ se ha deducido estrictamente para un proceso termodinámico a volumen constante. Sin embargo, puede demostrarse que la igualdad es válida en cualquier proceso termodinámico. Véase, por ejemplo, A. SOMMERFELD, *Thermodynamics and Statistical Mechanics*, Academic Press, New York, 1956, pág. 221.

se toma como cero la energía del estado fundamental o más bajo ϵ_0 y, por tanto, el primer término del sumatorio será igual a la unidad. La función de partición toma la forma:

$$Z = 1 + e^{-\epsilon_1/kT} + e^{-\epsilon_2/kT} + \dots$$

extendida a todas las celdas del espacio fásico.

La expresión $e^{-\epsilon/kT}$ suele denominarse *factor de Boltzmann* y juega un papel de primer orden en toda la mecánica estadística. Como normalmente ϵ es muy inferior a kT , los términos del sumatorio disminuyen rápidamente. Al existir un término por cada celda, Z puede considerarse como un recuento estadístico de todas las celdas del espacio fásico accesibles al sistema. Las celdas de pequeña energía poseen un elevado peso estadístico y las de gran energía un pequeño peso estadístico. Naturalmente, las celdas de pequeña energía poseen el mayor número de puntos representativos, y viceversa.

La función de partición puede representarse gráficamente en la forma indicada en la figura 26.4. Cada segmento horizontal representa la magnitud de un término de la serie y el lugar geométrico de los extremos es la curva $\exp(-\epsilon/kT)$. La suma de las longitudes de todos los segmentos es precisamente Z . El valor de Z depende del espaciado de los niveles. Si el espaciado es estrecho existen numerosas líneas horizontales y el valor numérico de Z crece.

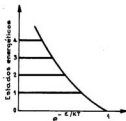


Fig. 26.4.—Representación geométrica de la función de partición.

El valor de Z varía también con la temperatura. Al crecer T , si la línea base continúa siendo la unidad, cada una de las restantes líneas es de mayor longitud y Z crece. Por tanto, $dZ/dT > 1$. Si los estados energéticos están igualmente espaciados las ordenadas representarán igualmente la energía.

Para el cálculo de la función de partición es conveniente transformar el sumatorio en una integral, lo cual será lícito siempre que exista una sucesión continua de estados energéticos. Para ello, en lugar de dividir el espacio fásico en elementos definidos de volumen $\Delta\tau$, cada uno de los cuales contenía un número grande de moléculas N_i , realicemos una subdivisión en celdas infinitesimales de hipervolumen $d\tau = dx dy dz dv_x dv_y dv_z$, y sea d^3N_i el número de moléculas contenidas en cada uno de estos elementos. Aunque la mecánica estadística clásica deja indeterminada la magnitud de estas celdas ya veremos cómo la teoría cuántica les asigna una extensión definida relacionada con el cuanto de acción de Planck.

La densidad media en todo momento será:

$$\bar{n} = \frac{d^3N_i}{d\tau} = \frac{N_i}{\Delta\tau} \quad , \text{ es decir, } \quad d^3N_i = \frac{N_i}{\Delta\tau} d\tau$$

y de acuerdo con la distribución de Boltzmann [26.17]:

$$d^3N_i = \frac{N}{Z\Delta\tau} e^{-\epsilon_i/kT} d\tau \quad [26.18]$$

Integrando a todo el espacio fásico:

$$N = \int_{\tau} d^3N_i = \frac{N}{Z\Delta\tau} \int_{\tau} e^{-\epsilon/kT} d\tau$$

es decir:

$$Z = \sum e^{-\epsilon_i/kT} = \frac{1}{\Delta\tau} \int_{\tau} e^{-\epsilon/kT} d\tau \quad [26.19]$$

ecuación que nos permite el cálculo de Z siempre que ϵ sea una función continua. Por esta razón ha desaparecido el subíndice i en la exponencial de la integral. Obsérvese también que Z depende del tamaño del elemento de volumen $\Delta\tau$.

Si llamamos $f_i = d^3N_i/N$ a la fracción de puntos figurativos que existen en un elemento de volumen, teniendo en cuenta [26.18] y [26.19], será:

$$f_i = \frac{d^3N_i}{N} = \frac{e^{-\epsilon_i/kT} d\tau}{\int e^{-\epsilon/kT} d\tau} \quad [26.20]$$

que es otra forma de expresar la ley de distribución de Maxwell-Boltzmann. Esta función representa, pues, la probabilidad de que una molécula determinada se encuentre en la celda i . Por analogía con Z , la integral $\int e^{-\epsilon/kT} d\tau$ se denomina *integral de estado*.

26.9. Aplicación a un gas ideal monoatómico.—Despreciando la existencia de campos gravitatorios y admitiendo que las moléculas de un gas monoatómico de masa m pueden considerarse como puntos materiales cuya única energía cinética es la de traslación:

$$\epsilon_i = (m/2) [(v_x)_i^2 + (v_y)_i^2 + (v_z)_i^2] = mv_i^2/2$$

resulta una función de partición Z , que, según la ecuación [26.19], vale:

$$Z_i = \sum e^{-mv_i^2/2kT} = \frac{1}{\Delta\tau} \int e^{-mv^2/2kT} d\tau$$

en donde $\Delta\tau$ es el elemento de volumen en el espacio fásico.

Realmente sería un sumatorio, pero teniendo en cuenta que los niveles cuánticos de traslación están muy próximos entre sí, admitiremos una distribución continua de energías, y por tanto, la integración. En un espa-

cio hexadimensional con tres coordenadas rectangulares y tres coordenadas de velocidad resulta ser:

$$d\tau = dx dy dz dv_x dv_y dv_z \quad [26.21]$$

y por tanto, teniendo en cuenta que $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$, resulta:

$$Z_1 = \frac{1}{\Delta\tau} \iiint dx dy dz \iiint_{-\infty}^{+\infty} e^{-m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/2kT} dv_x dv_y dv_z \quad [26.22]$$

Como cada una de las integrales impropias del segundo miembro vale $(2\pi kT/m)^{1/2}$, como puede verse en la tabla que hay al final del capítulo 24, y $\iiint dx dy dz$ es precisamente el volumen total del gas, V , la ecuación anterior toma la forma simple:

$$Z_1 = \frac{V}{\Delta\tau} \left(\frac{2\pi kT}{m} \right)^{3/2} \quad [26.23]$$

y por tanto, según la ley de distribución [26.18]:

$$d^3N = \frac{N}{V} \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-mv^2/2kT} dx dy dz dv_x dv_y dv_z \quad [26.24]$$

e integrando respecto a las coordenadas espaciales:

$$d^3N = N \cdot \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-mv^2/2kT} dv_x dv_y dv_z \quad [26.25]$$

que coincide exactamente con la función de distribución de velocidades que se obtenía en teoría cinética [24.31].

A veces es conveniente expresar la función de partición utilizando el espacio de coordenadas y cantidades de movimiento, o sea:

$$d\tau = dx dy dz dp_x dp_y dp_z$$

Para un gas monoatómico la única energía de traslación se expresaría en la forma $\epsilon = p^2/2m$, y por tanto:

$$\begin{aligned} Z_1 &= \frac{1}{\Delta\tau} \int e^{-\epsilon/kT} d\tau = \\ &= \frac{1}{\Delta\tau} \iiint dx dy dz \iiint e^{-p^2/2mkT} dp_x dp_y dp_z = \frac{V}{\Delta\tau} (2\pi mkT)^{3/2} \end{aligned}$$

En la estadística cuántica, donde se utiliza este tipo de espacios fásicos, el valor de $\Delta\tau$ toma siempre el valor fijo h^3 , y por tanto:

$$Z = \frac{V}{h^3} (2\pi mkT)^{3/2} \quad [26.26]$$

De acuerdo con la ley de distribución en el espacio de las fases [26.14] y teniendo en cuenta [26.25]:

$$N_i = \frac{N}{Z} e^{-\epsilon_i/kT} = \frac{N h^3 e^{-\epsilon_i/kT}}{V (2\pi mkT)^{3/2}}$$

El valor máximo de N_i , que tendrá lugar en aquellas celdas de valor $\epsilon_i = 0$ en un gas monoatómico será:

$$(N_i)_{\max} = \frac{N h^3}{V (2\pi mkT)^{3/2}} \quad [26.27]$$

Para un mol de gas helio en condiciones normales de presión y temperatura resulta:

$$(N_i)_{\max} \approx 1/300.000$$

Esto significa que incluso en la región más densamente ocupada del espacio de las fases existe a lo sumo una partícula por cada 300.000 celdas; la población será todavía más escasa a mayores energías y partículas más pesadas. Todo ello es debido a la gran pequeñez de las celdas, $h^3 = 3 \cdot 10^{-33}$ (erg seg)³, en que se ha subdividido el volumen $\Delta\tau$, macroscópicamente pequeño frente a V , pero microscópicamente grande frente a h^3 , lo que supone un número mucho mayor de celdas que el de partículas. Normalmente la mayor parte de las celdas están, por tanto, vacías.

En general, siempre que $(N_i)_{\max} \ll 1$ será aplicable la estadística de Boltzmann, condición que normalmente cumplen todos los gases. Sólo el helio y el hidrógeno, a temperaturas próximas a su licuación, dejan de cumplir esta condición. Existe una simple interpretación mecánico-cuántica de esta restricción. Si la molécula de gas posee una energía cinética igual a $3kT/2$, como $p^2/2m = 3kT/2$ será:

$$p = (3mkT)^{1/2}$$

y la longitud de onda de Broglie correspondiente será:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{(3mkT)^{1/2}}$$

Por tanto, [26.27] podrá escribirse en la forma:

$$(N_i)_{\max} = \frac{N}{V} \left(\frac{3}{2\pi} \right)^{3/2} \lambda^3$$

y la restricción $(N_i)_{\max} \ll 1$ es equivalente a $\lambda \ll (V/N)^{1/3}$. Como $(V/N)^{1/3}$ es la distancia media entre las partículas de un gas, la estadística de Boltzmann dejará de ser aplicable cuando λ sea igual o mayor a la distancia media entre partículas. En tal caso la función de onda de una partícula que se extiende en un volumen λ^3 se superpone a las funciones de onda de las partículas próximas y resulta probable que diversas partículas tengan la misma función de onda, es decir, existan en el mismo estado cuántico. Cuando esto ocurre la estadística de Boltzmann, según la cual no pueden existir dos partículas en el mismo estado cuántico al mismo tiempo, deja de ser válida.

26.10. «Teorema H» de Boltzmann. — Según la mecánica estadística, cuando un sistema no está en equilibrio se producen cambios en aquella dirección que conduce a la distribución más probable. Por ejemplo, en el caso de un gas cuyas moléculas no se ajustan a la ley de distribución de

Maxwell-Boltzmann se producirá un reajuste en la configuración molecular que se aproximará a dicha distribución. Si una distribución difiere apreciablemente de la de equilibrio, la vuelta a éste es usualmente muy rápida. El tiempo de relajación o tiempo necesario para la vuelta al equilibrio en el caso de un gas bajo condiciones normales es del orden de 10^{-9} segundos. Boltzmann estableció así un teorema llamado «teorema H», que expresa la velocidad con que tiende un sistema no equilibrado a buscar la distribución maxwelliana por medio de colisiones moleculares. La función H se define mediante la ecuación:

$$H = \sum N_i \ln N_i$$

donde N_i representa el número de moléculas que existen en el estado i . Boltzmann encontró que H es una magnitud que tiende a disminuir con el tiempo, $dH/d\tau < 0$ y alcanza un valor mínimo en el equilibrio correspondiente a la distribución de Maxwell-Boltzmann, en cuyo momento:

$$dH/d\tau = 0$$

La expresión $dH/d\tau$ nos da la velocidad probable de acercamiento al equilibrio. Existe una analogía formal entre el crecimiento entrópico de la termodinámica y el decrecimiento de la magnitud estadística H . De acuerdo con la ecuación [26.7]:

$$\ln W = N \ln N - \sum N_i \ln N_i = \text{constante} - H$$

ya la relación de Boltzmann, $S = k \ln W + \text{constante}$, se convierte en:

$$S = -kH + \text{constante} \quad [26.28]$$

es decir, la suma $S + kH$ permanece constante para un sistema determinado.

Debe notarse que si bien en termodinámica la entropía, estrictamente hablando, se define sólo para casos de equilibrio, H se define también para estados que no lo están y la ecuación [26.28] puede servir entonces para definir la entropía. El teorema H también puede enunciarse en la forma $dS/d\tau \geq 0$ y en el estado de equilibrio $dS/d\tau = 0$.

26.11. Entropía e información.—Al hablar de probabilidad de un suceso entendemos que existe incertidumbre de información para predecir tal suceso. El envío de un mensaje tiene como misión fundamental eliminar (o reducir) el estado de incertidumbre respecto a una situación determinada.

Sea, por ejemplo, una situación en la cual pueden ocurrir cierto número P de sucesos posibles. El resultado de esta situación es «incierto». Cuanto mayor sea el número de casos posibles, mayor será también la incertidumbre de la situación. Cuando se recibe información el número de posibilidades de la situación se reduce y la incertidumbre disminuye o se anula.

Tomemos como medida de la incertidumbre B el logaritmo natural de los sucesos posibles:

$$B = \text{Cte} \ln P$$

en donde la constante es arbitraria. El empleo del logaritmo resulta del hecho que se desea que la información posea la propiedad de la aditividad.

Si la incertidumbre sobre un resultado antes de enviar un mensaje es B_1 y después del mensaje B_2 , definiremos la *información* o disminución de incertidumbre del suceso por la ecuación:

$$I = B_1 - B_2 = \text{Cte} \ln (P_1/P_2)$$

Supongamos, por ejemplo, que una persona lanza un dado al aire e intenta adivinar el resultado. Cada uno de los resultados, 1, 2, 3, 4, 5, 6, tiene la misma probabilidad, $1/6$. La incertidumbre será $B_1 = \text{Cte} \ln 6$. Si otra persona dice a la primera que el resultado es par, ésta ha recibido *información* sobre el resultado; la probabilidad de acierto ahora es $1/3$ y la incertidumbre $\text{Cte} \ln 3$. La información recibida será:

$$I_{21} = \text{Cte} \ln (6/3) = \text{Cte} \ln 2$$

Si el mensaje dice además que el resultado no es un 6 la probabilidad de acierto es ahora $1/2$ y la información total recibida:

$$I_{22} = \text{Cte} \ln (6/2)$$

Si se recibe el segundo mensaje y no el primero la información será:

$$I_{23} = \text{Cte} \ln (6/5)$$

La máxima información en este caso correspondería a un mensaje que indicara explícitamente el resultado. Entonces:

$$I = \text{Cte} \ln 6$$

Desde el punto de vista estadístico si el sistema posee inicialmente cierto número W_0 de microestados igualmente probables y, por ejemplo, experimenta un cambio de volumen, el número de microestados del sistema cambia a W_1 . De acuerdo con la definición de información será:

$$I = \text{Cte} \ln (W_0/W_1)$$

y tomando para Cte el valor k de la constante de Boltzmann:

$$I = k \ln (W_0/W_1) \text{ joules/}^\circ\text{C}$$

cuya relación con la entropía es inmediata (*).

En efecto, la variación de entropía del sistema indicado es:

$$S_1 - S_0 = k \ln (W_1/W_0) \text{ joules/}^\circ\text{C}$$

es decir:

$$I = -(S_1 - S_0) \quad ; \quad S_1 = S_0 - I$$

resultado lógico, ya que si la entropía es una medida del desorden, la información viene a ser en cierto sentido una medida del orden. Cuando nuestra información I sobre un sistema físico crece, su entropía decrece, o en otras palabras, «la entropía mide la falta de información» acerca del estado real de un sistema. Schrödinger introduce, en lugar de la entropía, S ,

(*) P. ROTH, *American Journal of Physics*, 32, 333 (1964).

una expresión de signo opuesto, la entropía negativa, $N = -S$, a la que denomina *negaentropía*. Con esta nomenclatura resulta que la información puede medirse por el correspondiente incremento de negaentropía (*):

$$I = N_1 - N_0$$

La entropía crece constantemente en cualquier sistema aislado; por tanto, la negaentropía en cualquier sistema aislado posee siempre una tendencia a decrecer. La experiencia humana entiende mejor una caída como tendencia natural. La nueva definición satisface este hábito mental y conecta las nociones de negaentropía con las de nivel e información. Todo sistema capaz de producir trabajo externo puede considerarse como una fuente de negaentropía. Tal es, por ejemplo, el caso de un sistema aislado donde existen dos puntos a distinta temperatura que nos permitirían producir trabajo mediante una máquina térmica. Si no hacemos uso de esta posibilidad las temperaturas tenderán a igualarse por intercambio de calor entre las diversas partes del sistema: aumento de entropía y disminución natural de la negaentropía. El mundo inanimado, gobernado por la física y la química, obedece a una ley natural de degradación, de pérdida de valor. Schrödinger ha apuntado que la característica esencial de un sistema vivo es su habilidad de mantener un alto grado de entropía negativa en forma de organización y estructura, disminuyendo el orden de sus alrededores.

La paradoja del diablillo de Maxwell (sec. 10.10) no fue entendida hasta el conocimiento de la teoría de la información. Al comprobar que existía una semejanza matemática entre la información de un mensaje y la negaentropía (ambas son proporcionales al orden del sistema), Brillouin explicó la paradoja del modo siguiente: El diablillo no podía distinguir ninguna molécula, pues la radiación emitida por una de ellas sería indistinguible de las restantes. El demonio debía tener una antorcha o linterna que emitiese cierta cantidad de radiación de temperatura más elevada por cada molécula detectada. Así resulta que la negaentropía consumida por el demonio en obtener «información» no puede recuperarse totalmente en el aumento de la negaentropía (de orden) del sistema. *Brillouin generalizó este resultado afirmando: toda observación va acompañada de un coste inevitable de negaentropía.*

EJERCICIOS

1. Si tenemos cuatro moléculas de una energía total 4ϵ y la energía de cada una de ellas está restringida a los valores 0, ϵ , 2ϵ , 3ϵ , 4ϵ , determínense las probabilidades matemáticas y termodinámicas de distribución de las moléculas en los distintos niveles de energía.

2. Un gas formado por N moléculas confinadas en un volumen V_0 se expande hasta el volumen final V_1 de un modo reversible e isotermo. ¿Cuánta información sobre el gas se ha perdido en la expansión? [R. $I = kN \ln(V_1/V_0)$.]

3. Calcúlese el número de puntos representativos en cada celda del espacio físico de un sistema de N partículas distribuidas en m celdas de idéntica energía. Calcúlese la energía interna y la entropía del sistema suponiendo que $N \gg m$.

(*) L. BRILLOUIN, *La Science et la théorie de l'information*, Masson et Cie, (1959); *Am. J. of Physics*, 29, 328 (1961).

4. Sea un sistema de 10^6 partículas y un espacio físico de 10^6 celdas con idéntica energía en todas las celdas. ¿Cuál es la probabilidad termodinámica de la distribución más probable y de la menos probable?

5. Tres partículas discernibles *ABC* pueden ocupar los distintos niveles energéticos de un sistema aislado de energías 0, 1, 2, 3 y 4 unidades energéticas. Si consideramos aquellos estados cuya energía total es 9, ¿cuáles son los macroestados y microestados de este sistema?

6. Un mol de un gas se expande libremente de V_1 a V_2 , siendo $V_2 = 0.99 V_1$. ¿Qué probabilidad existe de que el gas se expanda libremente en sentido contrario, o sea de V_2 a V_1 ? (Determinar la relación entre las probabilidades termodinámicas del gas en ambos estados.) (R. $W_2/W_1 \approx 10^{-22}$.)

7. ¿Cuál es el valor de la probabilidad termodinámica de una sustancia cuya entropía es de $10 \text{ cal/}^\circ\text{K}$? (R. $W = 10^{23}$.)

8. Veinte bolas caen al azar sobre cinco cajas. ¿Cuál es la probabilidad relativa de una distribución 2, 3, 4, 5, 6 respecto a la distribución 4, 4, 4, 4, 4? (R. 0.32.)

27.1. Las funciones termodinámicas en la mecánica estadística clásica.—Realmente, la función de partición carece de un significado físico concreto. Sin embargo, se trata de una magnitud matemática de gran utilidad en la determinación de las principales funciones termodinámicas de un sistema.

a) *Energía interna.*—La energía interna total, U , suma de las energías individuales de N partículas, viene dada, según [26.17], por:

$$U = \sum N_i \epsilon_i = \frac{N}{Z} \sum \epsilon_i e^{-\epsilon_i/kT}$$

Teniendo en cuenta que:

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{kT^2} \sum \epsilon_i e^{-\epsilon_i/kT}$$

resulta:

$$U = \frac{N}{Z} kT^2 \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_V = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V = -Nk \left[\frac{\partial \ln Z}{\partial (1/T)} \right]_V \quad [27.1]$$

b) *Capacidad calorífica a volumen constante.*—Derivando respecto a T la expresión anterior a volumen constante resulta:

$$C_V = Nk \frac{d}{dT} \left[T^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V \right]_V \quad [27.2]$$

c) *Entropía.*—En el capítulo anterior (fórmula [26.15]), habíamos visto que:

$$S = kN \ln Z + k\beta U$$

y como $\beta = 1/kT$, resulta:

$$S = kN \ln Z + U/T \quad [27.3]$$

fórmula que da la entropía sin constantes arbitrarias, problema que sólo puede resolver la termodinámica introduciendo el tercer principio.

d) *Función de Helmholtz*.—Recordando que $F = U - TS$, y teniendo en cuenta el valor obtenido para S , resulta:

$$F = -kNT \ln Z \quad [27.4]$$

y por tanto, la función de partición Z puede expresarse en función de F en la forma:

$$Z = e^{-F/kNT} = e^{-F_0/kT}$$

siendo $F_0 = F/N$ la función de Helmholtz molecular. Este es el significado estadístico de la función F .

e) *Entalpía*.—Para el cálculo de $H = U + pV$ hemos de tener en cuenta primero que la presión puede definirse, en función de F , por la ecuación:

$$p = -(\partial F / \partial V)_T$$

y por tanto:

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = kNT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_T \quad [27.5]$$

Por consiguiente:

$$H = U + pV = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V + kNTV \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_T \quad [27.6]$$

f) *Función de Gibbs*.—Teniendo en cuenta que $G = F + pV$ resulta:

$$G = -kNT \ln Z + kNTV (\partial \ln Z / \partial V)_T \quad [27.7]$$

g) *Principios termodinámicos*.—Recordando que $U = \sum \epsilon_i N_i$, resulta:

$$dU = \sum \epsilon_i dN_i + \sum N_i d\epsilon_i$$

ecuación que representa el primer principio de la termodinámica en mecánica estadística y cuyo significado es el siguiente. Cualquier cambio en la energía del sistema es debido a una (o ambas) de estas dos causas: 1.ª, las energías de cada estado se mantienen fijas en tanto cambian las poblaciones correspondientes, originando un cambio de energía de la forma $\sum \epsilon_i dN_i$; y 2.ª, las poblaciones de los estados se mantienen fijas mientras sus

energías cambian, dando lugar a un cambio energético del tipo $\Sigma N_i d\epsilon_i$. Ambos cambios corresponden, respectivamente, a los conceptos macroscópicos de calor $d'Q$ y trabajo $-d'W$.

El *segundo principio*, desde el punto de vista estadístico, puede expresarse por la ecuación:

$$dS = k d \ln W$$

En cuanto al *tercer principio* viene establecido por la condición $S_0 = 0$ para $W_0 = 1$ (orden perfecto) que tiene lugar en el cero absoluto en un cristal perfecto.

27.2. Aplicación a un gas ideal monoatómico. — En la sección 26.9 del capítulo anterior habíamos visto que la función de partición de un gas ideal monoatómico valía (ecuación [26.23]):

$$Z = \frac{V}{\Delta\tau} \left(\frac{2\pi kT}{m} \right)^{3/2}$$

y por consiguiente:

$$\ln Z = \ln V - \ln \Delta\tau + (3/2) \ln 2\pi kT - (3/2) \ln m \quad [27.8]$$

$$\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V = 3/2T \quad ; \quad \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_T = 1/V \quad [27.9]$$

Introduciendo estos valores en las ecuaciones obtenidas en la sección anterior nos dan los siguientes resultados, muchos de ellos bien conocidos:

$$\text{a) } \left. \begin{array}{l} \text{Energía interna} \\ u = 3RT/2 \text{ (molar)} \end{array} \right\} \begin{array}{l} U = NkT^2 (3/2T) = 3NkT/2 \text{ (principio de equipar-} \\ \text{tición)} \end{array}$$

$$\text{b) } \left. \begin{array}{l} \text{Calores específi-} \\ \text{cos a volumen} \\ \text{constante . . .} \end{array} \right\} \begin{array}{l} C_v = dU/dT = 3Nk/2 \\ c_v = 3R/2 \text{ (molar)} \end{array}$$

$$\text{c) } \left. \begin{array}{l} \text{Entropía} \end{array} \right\} \begin{array}{l} S = kN [\ln V - \ln \Delta\tau + (3/2) \ln 2\pi kT - (3/2) \ln m] + \\ + (3/2) kN = kN [\ln V + (3/2) \ln T] + S_0 \end{array} \quad [27.10]$$

siendo S_0 una constante cuyo valor depende del tamaño $\Delta\tau$ del recinto físico elegido (*):

$$S_0 = kN \left(\frac{3}{2} + \frac{3}{2} \ln \frac{2\pi k}{m\Delta\tau} \right) \quad [27.11]$$

(*) Obsérvese que si las celdas del espacio físico fueran infinitamente pequeñas, $\Delta\tau \rightarrow 0$, la entropía sería infinita. Esta fue una de las razones que impulsaron a fijar el tamaño de las celdas en la forma h^3 , siendo h la constante de Planck y f el número de grados de libertad del sistema.

o bien, teniendo en cuenta que $V = kNT/p$:

$$S = kN \left[(5/2) \ln T - \ln p \right] + S'_e \quad [27.12]$$

siendo $S'_e = S_e + kN \ln kN$.

Comparando estas ecuaciones entrópicas con las deducidas en la sección 10.5 (fórmulas [10.5, a] y [10.6, a]) se ve que existe una correspondencia lógica en lo que se refiere a la dependencia con la temperatura, presión y volumen; la coincidencia es total si consideramos en ambos casos que se trata de un mol gaseoso y se cumple que $k = R/N_A$.

d) *Función de Helmholtz*:

$$\begin{aligned} F &= -kNT \ln Z = \\ &= -kNT \left[\ln V - \ln \Delta\tau + (3/2) \ln 2\pi kT - (3/2) \ln m \right] \end{aligned} \quad [27.13]$$

e) *Entalpía*:

Derivando la expresión anterior respecto a V a T constante:

$$(\partial F / \partial V)_T = -kNT/V = -p \quad (\text{ecuación de estado}) \quad [27.14]$$

y por tanto:

$$H = U + pV = (3/2) kNT + kNT = (5/2) kNT \quad [27.15]$$

f) *Función de Gibbs*:

$$G = H - TS = (5/2) kNT - kNT \left[\ln V + (3/2) \ln T \right] + TS_e \quad [27.16]$$

27.3. Principio de equipartición de la energía. — En la sección 27.1 vimos que la energía interna total de un sistema venía dada por la ecuación:

$$U = (N/Z) \sum \epsilon_i e^{-\epsilon_i/kT} \quad [27.17]$$

En un gas perfecto monoatómico constituido por N moléculas esféricas de masa m que no ejercen acciones mutuas entre sí, toda la energía ϵ_i es de traslación, y por consiguiente:

$$\epsilon_i = m (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) / 2$$

El estado de cada molécula viene determinado por las tres coordenadas de su centro de gravedad y las tres componentes de su velocidad (o de sus cantidades de movimiento). Multiplicando y dividiendo en el segundo miembro de [27.17] por el elemento de volumen fásico, $\Delta\tau = dx dy dz dv_x dv_y dv_z$, y reemplazando el sumatorio por una integral séxtuple extendida a todo el espacio fásico, resulta:

$$U = \frac{N}{Z\Delta\tau} \int (mv^2/2) e^{-mv^2/2kT} d\tau \quad [27.18]$$

Integrando en primer lugar respecto a x, y, z y llamando V al volumen ocupado por la masa gaseosa, resulta:

$$\begin{aligned}
 U &= \frac{NVm}{2Z\Delta\tau} \iiint (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) e^{-m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/2kT} dv_x dv_y dv_z = \\
 &= \frac{NVm}{2Z\Delta\tau} \int_0^\infty v^2 e^{-mv^2/2kT} 4\pi v^2 dv
 \end{aligned}$$

Reemplazando Z por su valor (sección 26.9) y teniendo en cuenta que la integral definida según la tabla 24.1 es:

$$\frac{3}{8} \sqrt{\frac{\pi}{(m/2kT)^3}}$$

resulta:

$$U = 3NkT/2 \quad [27.19]$$

de acuerdo con el resultado obtenido según la teoría cinética (sección 23.6).

Según [27.19] la energía media por partícula para un conjunto de moléculas monoatómicas en equilibrio termodinámico a la temperatura T es $3kT/2$, y como hemos supuesto que se trataba de esferas rígidas con tres grados de libertad, a cada grado de libertad le corresponde un valor medio $kT/2$.

Si en lugar de moléculas esféricas consideramos cualquier tipo de moléculas, el resultado es el mismo en todos los casos en que la energía asociada a una coordenada x es función cuadrática de x con límites para x entre $-\infty$ e ∞ , como ocurre con las coordenadas de velocidad de traslación v_x , v_y , v_z y con el desplazamiento x de un oscilador armónico simple cuya energía potencial es $kx^2/2$.

En efecto, si suponemos que todos los términos energéticos son de la forma $a_j x_j^2$, siendo a_j una constante, la energía media $\overline{\epsilon(x_j)}$ asociada a una coordenada del espacio de las fases en equilibrio estadístico será:

$$\overline{\epsilon(x_j)} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \epsilon_j e^{-\epsilon_j/kT} dx_j}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\epsilon_j/kT} dx_j} = \frac{a_j \int_{-\infty}^{+\infty} x_j^2 e^{-a_j x_j^2/kT} dx_j}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-a_j x_j^2/kT} dx_j}$$

La integral del numerador vale $(1/2) \pi^{1/2}/(a_j/kT)^{3/2}$ y la del denominador $(\pi kT/a_j)^{1/2}$. Después de simplificar resulta:

$$\overline{\epsilon(x_j)} = kT/2$$

Este es el principio de equipartición de la energía, según el cual la energía se distribuye por igual entre todos los grados de libertad. Esta condición no la cumple la coordenada h de un sistema en un campo gravi-

tatorio, pues la energía potencial mgh no es función cuadrática de h . También requiere para su validez que la energía varíe de un modo continuo en el espacio de las fases a fin de pasar del sumatorio a la integral, y por ello no es válido para las energías de rotación o vibración molecular que se presentan cuantificadas.

27.4. Calor específico de un gas diatómico ideal.—En la sección 23.7 estudiamos los calores específicos de un gas ideal según la teoría clásica y vimos las dificultades con que se tropieza para interpretar los valores de un gas diatómico. La mecánica estadística, apoyada por la mecánica cuántica, explica estos hechos del modo siguiente:

Las moléculas de un gas diatómico poseen tres tipos de energía: traslación, rotación y vibración. El valor medio de la primera, de acuerdo con el principio de equipartición, es $\epsilon_t = 3kT/2$. Para la energía de rotación existe un espectro discontinuo, y según la mecánica cuántica los niveles energéticos son:

$$\epsilon_r = j(j+1) (\hbar^2/8\pi^2 I) \quad [27.20]$$

en donde j (momento cinético) sólo puede tomar valores enteros positivos (o nulos) e I es el momento de inercia de la molécula respecto a un eje arbitrario que pase por el centro de gravedad. Para cada valor de j existen $2j+1$ estados cuánticos de igual energía que corresponden a movimientos con una componente del momento cinético de valor:

$$j\hbar/2\pi, (j-1)\hbar/2\pi, \dots, \hbar/2\pi, 0, -\hbar/2\pi, \dots, -j\hbar/2\pi$$

En cuanto a la energía de vibración, vale:

$$\epsilon_v = (j+1/2) \hbar\nu \quad [27.21]$$

siendo j un número entero (o nulo) y ν la frecuencia de las vibraciones. Por esta razón las energías de rotación y de vibración no pueden expresarse como una función continua y no cumplen el principio de equipartición.

La función de partición correspondiente a la energía total, $\epsilon_t + \epsilon_r + \epsilon_v$, será:

$$Z = \sum e^{-(\epsilon_t + \epsilon_r + \epsilon_v)/kT} = \sum e^{-\epsilon_t/kT} \cdot \sum e^{-\epsilon_r/kT} \cdot \sum e^{-\epsilon_v/kT} \quad [27.22]$$

Cada uno de los sumatorios del segundo miembro de la ecuación anterior representa la función de partición asociada a cada forma de energía, o sea: $Z = Z_t Z_r Z_v$. El valor de Z_t coincide con el de un gas monoatómico y ya fue calculado en la sección 26.9.

a) *Función de partición de rotación.*—Al sumar la función de partición para todos los estados rotacionales y agrupando conjuntamente los $2j+1$ términos de igual energía resulta:

$$Z_r = \sum_0^{\infty} (2j+1) e^{-j(j+1)\hbar^2/8\pi^2 I kT}$$

El factor $g = 2j+1$ se denomina, según la mecánica ondulatoria, *factor de degeneración* y representa el peso estadístico de cada nivel energético, es decir, el número de niveles que poseen la misma o casi la misma energía.

Llamaremos *temperatura característica de rotación* θ_r al valor:

$$\theta_r = h^2/8\pi^2Ik \quad [27.23]$$

con lo que resulta:

$$Z_r = \sum_0^{\infty} (2j+1) e^{-j(j+1)\theta_r/T} = 1 + 3e^{-2\theta_r/T} + 5e^{-6\theta_r/T} + \dots \quad [27.24]$$

en donde los valores de θ_r vienen consignados para algunas sustancias en la tabla 27.1.

TABLA 27.1

Temperaturas características de rotación y vibración

Sustancia	H ₂	OH	NH	HCl	CH	N ₂	CO	NO	C ₂	O ₂	Cl ₂	Br ₂	Na ₂	K ₂
θ_r (°K)	85.5	27.5	22.05	15.3	20.7	2.89	2.77	2.47	2.35	2.09	0.34	0.12	0.22	0.08
θ_v (°K)	6140	5360	4400	4300	4100	3360	3120	2740	2370	2260	810	470	230	140

Obsérvese que el valor máximo de θ_r tiene lugar para el hidrógeno, lo cual es lógico si tenemos en cuenta que su momento de inercia será el menor de todos. Para las moléculas hidrogenadas OH, NH, HCl, CH, oscila alrededor de 20°K, y para las demás toma valores muy bajos. Por ello, excepto a muy bajas temperaturas, siempre será $T \gg \theta_r$, y la mecánica cuántica da para estos casos el mismo resultado que la mecánica clásica, o sea $kT/2$ por cada grado de libertad.

En efecto, si θ_r/T es un número pequeño, la diferencia entre los exponentes de dos términos consecutivos de la serie [27.24]:

$$[j(j+1) - (j-1)j] \theta_r/T = 2j\theta_r/T$$

será siempre pequeña para todos los valores finitos de j que tengan una contribución importante en la serie (para valores elevados de j los términos tienen escaso valor). Por consiguiente, podemos sustituir el sumatorio por una integral, de un modo parecido al caso de la energía de traslación (sec. 26.9). Las moléculas están ahora repartidas entre un gran número de estados de rotación y la suma de estados Z consta de un gran número de términos. Si representamos los valores de estos términos en ordenadas y los valores de j en abscisas obtendremos una serie de puntos figurativos tales que se pasa de uno al otro por una variación $\Delta j = 1$ del número cuántico j . La suma [27.24] para $T \gg \theta_r$ puede escribirse en buena aproximación de la forma:

$$Z_r = \int_0^{\infty} (2j+1) e^{-j(j+1)\theta_r/T} dj$$

Con el cambio de variable $j(j+1)\theta_v/T = x$ resulta inmediatamente que:

$$Z_r = \frac{T}{\theta_v} = \frac{8\pi^2 I k T}{h^2}$$

y por tanto:

$$U_r = NkT^2 \frac{d \ln Z_r}{dT} = NkT = RT \text{ (por mol)}$$

El calor molar a volumen constante asociado a la energía de rotación de la molécula diatómica será, en consecuencia, $C_v = dU_r/dT = R$.

En cambio, si $T \ll \theta_v$, el segundo término de la serie es ya exponencialmente pequeño comparado con el primero, y por tanto, $Z_r \approx 1$, $\ln Z_r \approx 0$,

es decir, a muy bajas temperaturas la contribución de la energía rotacional al valor de U , y por tanto, a C_v , se anula. El gas diatómico se comporta en estas condiciones como monatómico. En la gráfica de la figura 27.1 se ha representado la variación del calor molar rotacional a volumen constante de un gas diatómico con el cociente T/θ_v . Como puede verse en la gráfica, los grados rotacionales de libertad se anulan gradualmente para $T < \theta_v$. El valor $R = 2 \text{ cal/mol } ^\circ\text{K}$ se alcanza asintóticamente para $T > \theta_v$.

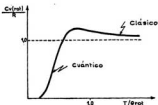


Fig. 27.1.—Calor molar de rotación de un gas diatómico

b) *Función de partición de vibración.*—Según [27.21], y teniendo en cuenta que no existen estados cuánticos de vibración degenerados ($g = 1$), la función de partición de vibración será:

$$Z_v = \sum_0^{\infty} e^{-(j+1/2)h\nu/kT} \quad [27.25]$$

e introduciendo la *temperatura característica de vibración* (tabla 27.1):

$$\theta_v = h\nu/k \quad [27.26]$$

resulta:

$$Z_v = e^{-\theta_v/2T} [1 + e^{-\theta_v/T} + (e^{-\theta_v/T})^2 + \dots] = \frac{e^{-\theta_v/2T}}{1 - e^{-\theta_v/T}}$$

en virtud de la propiedad de la serie $1 + x + x^2 + \dots = 1/(1-x)$ de razón $x = e^{-\theta_v/T}$. Tomando logaritmos y derivando:

$$\ln Z_v = -\frac{\theta_v}{2T} - \ln(1 - e^{-\theta_v/T}) \quad [27.27]$$

$$\frac{\partial \ln Z_v}{\partial T} = \frac{\theta_v}{T^2} \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\theta_v/T} - 1} \right) \quad [27.28]$$

La energía interna total de vibración a la temperatura T será, según [27.1]:

$$U_v = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln Z_v}{\partial T} \right)_v = Nk\theta_v \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\theta_v/T} - 1} \right) \quad [27.29]$$

y el valor medio para una molécula (en general, para un oscilador) será:

$$\bar{u}_v = k\theta_v \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\theta_v/T} - 1} \right) \quad [27.30]$$

que, como vemos, es un valor mucho más complejo que el valor kT que resulta según la mecánica clásica. A temperaturas muy bajas, $T \ll \theta_v$, y resulta:

$$\bar{u}_v \approx k\theta_v/2 = \hbar\nu/2 \quad [27.31]$$

valor que se cumple exactamente para $T = 0$ y que corresponde a la ecuación [27.21] para $j = 0$. Es decir, en el cero absoluto la energía total de vibración de N moléculas no es nula, sino igual a $\hbar N\nu/2$ (*).

A temperaturas muy altas, $T \gg \theta_v$, (recordando que $e^x \approx 1 + x$, para valores pequeños de x) resulta, despreciando el término $1/2$ en [27.30]:

$$\bar{u}_v = k\theta_v (T/\theta_v) = kT \quad [27.32]$$

es decir, el mismo resultado que la mecánica clásica y el principio de equipartición.

En la figura 27.2 se representa la energía de vibración de un oscilador armónico medida en unidades $\hbar\nu$ en función del cociente $kT/\hbar\nu = T/\theta_v$. En ella puede verse cómo a altas temperaturas la energía de vibración tiende a tomar los valores que corresponden a la bisectriz del cuadrante, o sea el valor clásico $\bar{u}_v = kT$, mientras que en el cero absoluto $\bar{u}_v/\hbar\nu = 1/2$.

En cuanto al calor específico a volumen constante, asociado a la energía de vibración, será teniendo en cuenta [27.29]:

$$(C_v)_{vib} = \frac{\partial U_{vib}}{\partial T} = Nk \left(\frac{\theta_v}{T} \right)^2 \frac{e^{\theta_v/T}}{(e^{\theta_v/T} - 1)^2} \quad [27.33]$$

que para $T \ll \theta_v$ (caso normal a temperaturas ordinarias) tiende a cero y para $T \gg \theta_v$, se aproxima asintóticamente (fig. 27.3) al valor $kN = nR$, que es el valor deducido por la mecánica clásica correspondiente a los dos grados de libertad, uno para la energía cinética y otro para la potencial.

(*) Este resultado no tiene significado desde el punto de vista de la termodinámica clásica. En la mecánica ondulatoria surge por sí solo como una consecuencia del principio de incertidumbre.

Con ello queda explicada la forma característica de la gráfica 23.5, b. A bajas temperaturas, $T \ll \theta_v$, y $T \ll \theta_r$, las moléculas poseen niveles energéticos de vibración y rotación muy bajos y el calor entregado al gas diatómico se invierte sólo en energía de traslación (como si el gas fuera

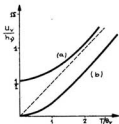


Fig. 27.2. — Energía de vibración de un oscilador armónico.

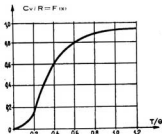


Fig. 27.3. — Variación del calor molar de vibración con la temperatura.

monoatómico) y su calor específico es $3R/2 \approx 3$ cal/mol $^{\circ}\text{K}$. Al aumentar la temperatura en el intervalo en que $T \ll \theta_v$, pero no es despreciable frente a θ_r , las moléculas poseen niveles energéticos de rotación apreciables y el calor específico pasa a ser $5R/2 \approx 5$ cal/mol $^{\circ}\text{K}$. Para temperaturas muy elevadas las moléculas inician sus vibraciones y el calor específico se convierte en $7R/2 \approx 7$ cal/mol $^{\circ}\text{K}$.

La fórmula 27.33 suele simplificarse haciendo:

$$x = \theta_v/T = h\nu/kT \quad [27.34]$$

con lo cual toma la forma:

$$(C_v)_{\text{vib}} = Nkx^2 \frac{e^x}{(e^x - 1)^2} = Nk F(x) \quad [27.35]$$

La función $F(x)$ se llama *función de Planck-Einstein* y varía entre 1 para $x = 0$ (altas temperaturas) y 0 para $x = \infty$ (temperaturas muy bajas).

27.5. Calores específicos de los sólidos: teorías de Einstein y Debye.

La ley de Dulong y Petit que vimos en la sección 3.7 tiene una interpretación sencilla según la teoría cinética y el principio de equipartición. Las moléculas de un sólido, por efecto de la agitación térmica, vibran alrededor de sus posiciones de equilibrio según un movimiento armónico simple con una amplitud creciente con la temperatura. No existen movimientos de traslación ni de rotación, sino tan sólo un movimiento de vibración cuya energía, tanto cinética como potencial, es función cuadrática de sus respectivas coordenadas. Como una vibración, según una dirección cualquiera, puede descomponerse en tres dirigidas según tres dimensiones rectangulares y a cada una de ellas le corresponde, según el principio de

equipartición, una energía total (suma de la cinética más la potencial) igual a kT , la energía media total de N moléculas será $3NkT = 3nRT$ y el calor molar a volumen constante:

$$c_v = 3R = 6 \text{ cal/mol} \cdot \text{K} = 24.9 \cdot 10^3 \text{ joules/mol} \cdot \text{K}$$

en muy buen acuerdo con los resultados experimentales para muchos sólidos a temperaturas ambientes.

Sin embargo, cuando la temperatura desciende el calor molar es inferior al valor indicado por la ley de Dulong y Petit, tendiendo a cero cuando se acerca al cero absoluto. La sugerencia de que la disminución del calor específico con la temperatura se debe a la aparición de ligaduras entre los átomos, y por tanto a la disminución de grados de libertad, es inadmisibles, ya que ello implicaría que los cuerpos sólidos dejarían de ser deformables y la compresibilidad desaparecería para $T = 0$. Además, si ello fuera cierto, al aproximarnos al cero absoluto las vibraciones infrarrojas serían cada vez menos observables, lo cual es contrario a la experiencia. Desde el punto de vista estadístico la ley de Dulong y Petit se cumple sólo a temperaturas suficientemente altas para que la función de partición de vibración sea válida.

a) *Teoría de Einstein.* — Ante el fallo del valor clásico kT para la energía media total de una molécula que ejecuta vibraciones lineales respecto a los valores experimentales, Einstein propuso sustituir este valor por el deducido de la teoría cuántica [27.30]:

$$\bar{u} = kT \frac{x}{e^x - 1} = \frac{h\nu}{e^x - 1}$$

siendo $x = h\nu/kT$.

En esta expresión de \bar{u} se ha prescindido del semicuinto de energía por no afectar al calor específico. Esto equivaldría gráficamente a sustituir en la figura 27.2 la curva *a* por la *b*.

Cada átomo de la red cristalina del sólido puede considerarse como un oscilador armónico tridimensional de frecuencia única (la misma para todas las direcciones y para todos los átomos de la red) equivalente a tres osciladores lineales superpuestos. Con esta hipótesis el contenido energético total de N moléculas será:

$$U = 3N \frac{h\nu}{e^x - 1} \quad [27.36]$$

y el calor específico a volumen constante:

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = 3kN \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} = 3kN F(x) \quad [27.37]$$

que coincide con el valor expresado por la fórmula [27.34], excepto en el factor 3, debido a los tres grados de libertad. La función de Planck-Einstein $F(x)$ toma el valor 1 para altas temperaturas ($x = 0$), y entonces C_v se aproxima al valor clásico $3Nk = 3nR$, de acuerdo con la ley de Dulong y Petit. Para temperaturas muy bajas ($x = \infty$), $F(x)$ toma la forma límite

$x^2 e^{-x}$ que tiende exponencialmente al valor cero, y por tanto, el calor específico será nulo en el cero absoluto, de acuerdo con el tercer principio de la termodinámica. En el sólido cristalino ideal postulado por Einstein todos los átomos se supone que vibran con igual frecuencia, que es una magnitud característica del sólido particular considerado. Este valor de ν puede determinarse empíricamente cuando el calor específico del sólido es conocido para alguna temperatura y con él conocer el calor específico para otras temperaturas. En la figura 27.4 viene indicada la variación de C_v con el cociente T/θ .

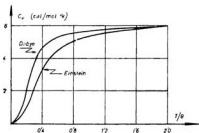


Fig. 27.4.—Variación de C_v con el cociente T/θ , según las teorías de Einstein y Debye.

El cociente $1/x = T/\theta$, $\theta = kT/h\nu$, según la teoría de Einstein, comparada con la deducida por la teoría de Debye, que estudiamos a continuación.

b) *Teoría de Debye*.—Según la teoría de Einstein, todos los átomos del sólido vibran con una frecuencia constante, característica de la sustancia considerada (fig. 27.5, a). Esta restricción, excesivamente simplista,

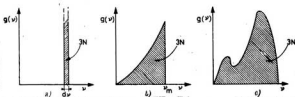


Fig. 27.5.—Espectros de frecuencia de un sólido cristalino; a) aproximación de Einstein; b) aproximación de Debye; c) aproximación de Blackman.

fue eliminada por Debye admitiendo que el sólido está caracterizado por un espectro completo de frecuencias que varía desde cero hasta una frecuencia máxima ν_m , limitada por las distancias interatómicas (fig. 27.5, b). El número total de vibraciones, según Debye, coincide con el número total de grados de libertad vibracionales, $3N$, siendo N el número de átomos del sólido (*).

(*) Una aproximación más elaborada del espectro de frecuencias es la dada por Blackman, cuya representación gráfica puede verse en la figura 27.5, c. Su característica más fundamental es la presencia de dos máximos de frecuencia.

Los átomos, naturalmente, no vibran aislados; la vibración de cualquier átomo individual hará oscilar los átomos vecinos y el sólido puede imaginarse atravesado en todas direcciones por ondas elásticas que se reflejan en los límites del sólido y originan un sistema de ondas estacionarias.

Si el sólido fuera indefinido se podrían propagar ondas de cualquier frecuencia, formando un espectro continuo, pero si aquél posee una extensión limitada, las ondas se reflejan en los límites y originan un sistema estacionario. En el caso de un sólido elástico e isotrópico este problema se trata de igual forma que los modos de ondas estacionarias de la radiación en una cavidad cúbica (véase sec. 29.12), resultando que el número de vibraciones independientes de frecuencia comprendida entre ν y $\nu + d\nu$ es por unidad de volumen:

$$dn = \frac{4\pi}{c^3} \nu^2 d\nu \quad [27.38]$$

siendo c la velocidad de propagación.

Realmente se excitan dos clases de ondas: ondas longitudinales de velocidad c_l y ondas transversales de velocidad c_t , ambas directamente relacionadas con las constantes elásticas del sólido. Por otra parte, las ondas transversales son equivalentes a dos ondas planas polarizadas en ángulo recto. Por tanto, sólo la tercera parte de las vibraciones corresponde a ondas longitudinales, mientras que las otras dos terceras partes corresponden a ondas transversales. El número total de vibraciones por unidad de volumen, con frecuencias comprendidas entre ν y $\nu + d\nu$, será:

$$4\pi \left(\frac{1}{c_l^3} + \frac{2}{c_t^3} \right) \nu^2 d\nu$$

De acuerdo con esta fórmula el número de ondas crece ilimitadamente con el cuadrado de ν , de tal modo que el número de oscilaciones se hace infinito, mientras que realmente un sólido formado por N moléculas contiene sólo $3N$ osciladores. Por ello Debye admitió arbitrariamente que el número total de vibraciones propias o modos normales de vibración debería ser precisamente $3N$. Aunque esta hipótesis no es rigurosa, lo cierto es que viene justificada perfectamente por los resultados.

Por tanto, el número total de vibraciones en el volumen V para todas las frecuencias es:

$$4\pi V \left(\frac{1}{c_l^3} + \frac{2}{c_t^3} \right) \int_0^{\nu_m} \nu^2 d\nu = \frac{4\pi V}{3} \left(\frac{1}{c_l^3} + \frac{2}{c_t^3} \right) \nu_m^3 = 3N$$

que permite conocer ν_m (así como su longitud de onda asociada $\lambda_m = c/\nu_m$) si se conocen las constantes elásticas del sólido:

$$\nu_m = \left[\frac{9N}{4\pi V (1/c_l^3 + 2/c_t^3)} \right]^{1/3} \quad [27.39]$$

El número de vibraciones en el volumen V con frecuencias en el intervalo $d\nu$ será:

$$4\pi V \left(\frac{1}{c_l^3} + \frac{2}{c_t^3} \right) \nu^2 d\nu = \frac{9N\nu^2 d\nu}{\nu_m^3} \quad [27.40]$$

Si a cada vibración se le atribuye la energía kT , de acuerdo con el principio de equipartición, resulta como energía total:

$$U = \int_0^{\nu_m} \frac{9N\nu^2}{\nu_m^3} kT d\nu = 3NkT = 3nRT$$

que es el valor clásico. Sin embargo, Debye, igual que Einstein, admite que la energía media asociada a cada vibración tiene el valor dado por la teoría cuántica:

$$kT \frac{x}{e^x - 1} \quad \text{donde} \quad x = \frac{h\nu}{kT}$$

en donde se ha omitido el semicuinto $h\nu/2$ porque no afecta al calor específico.

Por tanto, la energía total en el volumen V del sólido será:

$$U = \frac{9kNT}{\nu_m^3} \int_0^{\nu_m} \frac{x \nu^2 d\nu}{e^x - 1} \quad [27.41]$$

Para simplificar el cálculo y obtener una expresión universal se introduce la *temperatura característica de Debye*, distinta para cada sustancia:

$$\theta = \frac{h \nu_m}{k} \quad \text{y llamando} \quad x_m = \frac{\theta}{T} = \frac{h \nu_m}{kT}$$

resulta:

$$U = 9kNT \left(\frac{T}{\theta} \right)^3 \int_0^{x_m} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \quad [27.42]$$

La integral de la expresión anterior, llamada *integral de Debye*, no puede calcularse en términos finitos; únicamente puede evaluarse en las condiciones límites de altas o bajas temperaturas.

En efecto, a temperaturas elevadas en que x es muy pequeño $e^x - 1 \simeq x$ y entonces, por simple integración, resulta:

$$U = 3kNT \quad ; \quad C_v = 3kN = 3R \quad (\text{para 1 mol})$$

que es el valor clásico (*ley de Dulong y Petit*).

A bajas temperaturas, escribiendo la integral de Debye en la forma:

$$\int_0^{x_n} \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \int_0^{\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} dx - \int_{x_n}^{\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} dx$$

resulta para $T \rightarrow 0$, $x_n \rightarrow \infty$ y el integrando $(x^3/e^x - 1) \rightarrow 0$; la segunda integral del segundo miembro puede desprejarse. En cuanto a la primera integral es conocida y vale:

$$\int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15}$$

Por tanto, a bajas temperaturas la ecuación que expresa la energía de vibración del sólido será:

$$U = 9kNT \left(\frac{T}{\theta} \right) \frac{\pi^4}{15} \quad [27.43]$$

$$C_v = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{36}{15} \pi^4 kN \left(\frac{T}{\theta} \right)^3 \simeq 234kN \left(\frac{T}{\theta} \right)^3 \quad [27.44]$$

Para 1 mol, $kN = R$, y expresando R en calorías:

$$C_v = 465 (T/\theta)^3 \text{ cal mol}^{-1} \text{ grad}^{-1}$$

Es decir, C_v varía proporcionalmente al cubo de la temperatura absoluta (*ley del cubo de Debye*) (véase sec. 3.7), mientras que la teoría de Einstein daba en estas condiciones un decrecimiento más rápido de tipo exponencial. En la gráfica 27.4 puede verse la discrepancia entre ambas teorías.

A temperaturas elevadas coinciden las teorías de Einstein y Debye, ya que la distribución de frecuencias depende de T , y al crecer esta magnitud las frecuencias se desplazan hacia el extremo superior.

Finalmente, la ecuación general del calor específico del sólido a volumen constante se obtiene diferenciando U (ecuación [27.41]) con respecto a T y dividiendo por el número n de moles:

$$C_v = \frac{du}{dT} = \frac{1}{n} \frac{dU}{dT} = 9R \left(\frac{T}{\theta} \right)^3 \int_0^{x_n} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx$$

La integral puede reducirse parcialmente y después de simplificar resulta:

$$C_v = 3R \left[12 \left(\frac{T}{\theta} \right)^3 \int_0^{x_n} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} - \frac{3x_n}{e^{x_n} - 1} \right] \quad [27.45]$$

que puede escribirse en la forma general:

$$C_v = 3RF\theta/T \quad [27.46]$$

siendo F una función universal del argumento θ/T , denominada *función de Debye* (sec. 3.8). Es decir, si para medir la temperatura T se adopta como unidad de medida la temperatura característica de Debye, los calores atómicos de todos los sólidos quedan representados por la misma curva (figs. 3.8 y 27.4).

27.6. Teoría estadística del paramagnetismo.—En la sección 17.9 vimos que la intensidad de imanación o momento magnético macroscópico por unidad de volumen, M , de una sustancia paramagnética varía en razón directa con la excitación magnética del campo donde está situada, H , y en razón inversa con la temperatura absoluta (*ley de Curie*):

$$M = C \frac{H}{T} \quad [27.47]$$

siendo C la constante de Curie. Esta ley deja de cumplirse en campos muy intensos, pues M alcanza un valor máximo de saturación, M_∞ , cuando todos los imanes moleculares se hallan alineados con el campo magnético (fig. 27.6). Incluso a la temperatura del helio líquido, si el campo no es muy intenso, se cumple bien la ley de Curie.

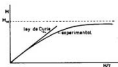


Fig. 27.6.—Ley de Curie de las sustancias paramagnéticas.

Consideremos, para mayor simplicidad, un gas paramagnético constituido por un sistema de imanes moleculares que no ejercen entre sí acciones magnéticas y todos ellos de momento magnético μ dentro de un campo magnético de intensidad B . Sobre cada uno de los imanes moleculares actuará un par que tiende a ponerle paralelo al campo. El momento de este par será $p = \mu \wedge B$, y la energía de orientación necesaria para girarle el ángulo $d\theta$ en contra de este par será:

$$d\epsilon = p d\theta = \mu B \operatorname{sen} \theta d\theta$$

A este trabajo corresponde una energía potencial:

$$\epsilon = \int p d\theta = -\mu B \cos \theta + Cte$$

variable de un modo continuo con θ o ángulo formado por el vector momento magnético μ y el campo B . Como origen de energía potencial se toma la correspondiente a la orientación de μ normal a B , con lo cual resulta que $Cte = 0$ y:

$$\epsilon = -\mu B \cos \theta \quad [27.48]$$

Es decir, las fuerzas ejercidas por un campo magnético B sobre la molécula serán las mismas que si ésta poseyera una energía potencial $-\mu B \cos \theta$. La energía mínima corresponde a la alineación con el campo.

Si el número de moléculas por unidad de volumen es n y de éstas existen dn_θ , cuyos momentos magnéticos forman un ángulo θ con la dirección del campo, y por tanto, poseen una componente paralela al campo igual a $\mu \cos \theta$, la imanación M del sistema será:

$$M = \int \mu \cos \theta \, dn_\theta = n \mu \overline{\cos \theta} \quad [27.49]$$

en donde $\overline{\cos \theta}$ es el valor medio de $\cos \theta$ en una distribución estadística en equilibrio térmico.

El estado magnético del cuerpo resulta de un equilibrio estadístico entre la acción del campo que orienta los momentos moleculares y la influencia de la agitación térmica que se opone a esta tendencia. Si el campo no existiera los ejes de los momentos magnéticos estarían repartidos isotrópicamente. En cambio, en presencia del campo, y de acuerdo con la ley de distribución de Boltzmann, la probabilidad de encontrar una molécula orientada en la dirección θ , o sea dentro de un elemento de ángulo sólido $d\Omega = -2\pi \sin \theta \, d\theta$, centrado en θ será proporcional a $e^{-\epsilon/kT}$ y el valor medio estadístico de $\cos \theta$:

$$\overline{\cos \theta} = \frac{\int e^{-\epsilon/kT} \cos \theta \, d\Omega}{\int e^{-\epsilon/kT} \, d\Omega} \quad [27.50]$$

Teniendo en cuenta los valores de ϵ y $d\Omega$ resulta:

$$\overline{\cos \theta} = \frac{\int_0^\pi 2\pi \sin \theta \cos \theta e^{\mu B \cos \theta / kT} \, d\theta}{\int_0^\pi 2\pi \sin \theta e^{\mu B \cos \theta / kT} \, d\theta}$$

y haciendo $x = \cos \theta$ y $\alpha = \mu B / kT$:

$$\overline{\cos \theta} = \frac{\int_{-1}^1 e^{\alpha x} x \, dx}{\int_{-1}^1 e^{\alpha x} \, dx}$$

La integral del numerador, teniendo en cuenta las definiciones de las funciones hiperbólicas, vale:

$$\frac{1}{\alpha} (e^\alpha + e^{-\alpha}) - \frac{1}{\alpha^2} (e^\alpha - e^{-\alpha}) = \frac{2 \operatorname{cosh} \alpha}{\alpha} - \frac{2 \operatorname{senh} \alpha}{\alpha^2}$$

y la del denominador:

$$(e^\alpha - e^{-\alpha}) / \alpha = 2 \operatorname{senh} \alpha / \alpha$$

Por tanto:

$$\overline{\cos \theta} = \operatorname{cotg} h \alpha - \frac{1}{\alpha} = L(\alpha) \quad [27.51]$$

La función $L(\alpha)$ se denomina *función de Langevin* (Langevin, 1905) y viene representada en la figura 27.7 en función de $\alpha = \mu B / kT$.

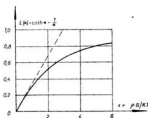


Fig. 27.7. — Variación de la función de Langevin en función del parámetro $\alpha = \mu B/kT$.

Sustituyendo la función de Langevin en [27.49] resulta:

$$M = n\mu L(\alpha) \quad [27.52]$$

Para campos muy intensos y temperaturas bajas α es muy grande, $\text{coth } \alpha \approx 1$ y $1/\alpha$ puede despreciarse. En estas condiciones $L(\alpha) = 1$ (véase fig. 27.7) y:

$$M_{\infty} = n\mu \quad [27.53]$$

que es la imanación de saturación correspondiente a todas las moléculas alineadas paralelamente al campo ($\cos \theta = 1$).

En cambio, con campos débiles y altas temperaturas, $\alpha \ll 1$, $\text{coth } \alpha \approx (1/\alpha) + (\alpha/3) + \dots$, y por tanto, $L(\alpha) \approx \alpha/3$, con lo cual [27.52] toma la forma:

$$M = \frac{n\mu\alpha}{3} = \frac{n\mu^2 B}{3kT} \quad [27.54]$$

Haciendo $B = \mu_0 H$, lo cual es válido en sustancias paramagnéticas donde la imanación es muy pequeña, resulta:

$$M = \left(\frac{n\mu^2 \mu_0}{3k} \right) \frac{H}{T}$$

que es la ley de Langevin (*), equivalente a la ley de Curie con una constante igual a:

$$C = \frac{n\mu^2 \mu_0}{3k}$$

La recta tangente para $\alpha = 0$, de pendiente $1/3$ en la curva de la figura 27.7, corresponde al caso en que se cumple la ley de Curie. En esas condiciones, dividiendo [27.54] por [27.53] resulta:

$$\frac{M}{M_{\infty}} = \frac{1}{3} \frac{\mu B}{kT} = \frac{1}{3} \alpha$$

(*) Una fórmula análoga puede obtenerse para dieléctricos en campos débiles sustituyendo B por $\epsilon_0 E$ (producto de la constante dieléctrica por la intensidad del campo) y μ por μ_0 , momento dipolar eléctrico. Así resulta:

$$M_{\epsilon} = \left(\frac{n\mu^2 \epsilon_0}{3k} \right) \frac{E}{T}$$

o ecuación de Debye para el momento dipolar de n dipolos rígidos. Igual que en el problema magnético esta ecuación se cumple bien cuando $\mu_0 E/kT$ es pequeño.

Incluso para campos muy intensos a las temperaturas ordinarias, $\alpha \ll 1$ y este cociente resulta ser un número muy pequeño; por tanto, la orientación de los dipolos magnéticos es muy reducida, lo cual nos indica que el efecto desorientador de tipo térmico sobrepasa a la tendencia del campo a orientar los momentos magnéticos.

Esta teoría de Langevin posee el mérito de ofrecer una interpretación teórica de la ley de Curie para valores pequeños de α y de predecir la saturación magnética para valores grandes de α , de acuerdo con los resultados experimentales.

27.7. Teoría cuántica del paramagnetismo.— En la teoría clásica expuesta en la sección anterior se supone que el ángulo θ formado por el eje de los imanes moleculares y la dirección del campo varía de un modo continuo. La mecánica cuántica restringe las direcciones espaciales permitidas al momento magnético molecular, dejándolas reducidas a las dadas por la relación $\cos \theta = m/j$, en donde j es el número cuántico (entero o semientero) que caracteriza el momento cinético del átomo y m el momento cuántico magnético que puede tomar todos los valores que discrepan una unidad entre $+j$ y $-j$.

Esta cuantificación espacial de los momentos magnéticos fue estudiada por Stern y Gerlach en rayos moleculares. El haz estrechamente colimado (fig. 27.8) se dirige normalmente a un campo magnético no uniforme y en virtud de sus distintas propiedades magnéticas los átomos se separan según orientaciones bien definidas. La experiencia evidencia la existencia de unas orientaciones permitidas; de otro modo, si los átomos estuvieran orientados al azar en cualquier dirección, el resultado sería simplemente un ensanchamiento del haz.

Estudiaremos el caso más sencillo, en que los átomos sólo pueden tomar dos orientaciones cuánticas, la paralela y la antiparalela al campo, correspondientes a $j = 1/2$, y por tanto, $m = \pm 1/2$ y $\cos \theta = \pm 1$. Dentro de un campo magnético no uniforme el haz se desdoblará en dos direcciones distintas. En la experiencia de Stern y Gerlach se trataba de átomos de vapor de plata y el desdoblamiento se detectaba mediante una placa fotográfica.

La energía correspondiente a los átomos alineados paralelamente al campo será, según [27.48], $\epsilon(1/2) = -\mu B$, y la correspondiente a los alineados antiparalelamente $\epsilon(-1/2) = \mu B$. El número de átomos asociados a cada uno de estos estados será:

$$n(1/2) = n \frac{e^{\alpha}}{2 \cosh \alpha} \quad ; \quad n(-1/2) = n \frac{e^{-\alpha}}{2 \cosh \alpha} \quad [27.55]$$

siendo $\alpha = \mu B/kT$ y la función de partición $Z = e^{\alpha} + e^{-\alpha} = 2 \cosh \alpha$.

La imanación total en el sentido del campo será:

$$M = \mu [n(1/2) - n(-1/2)] = n \mu \tanh \alpha$$



Fig. 27.8.—Experiencia de Stern y Gerlach.

que difiere del resultado obtenido por la estadística clásica, en que la función de Langevin ha sido sustituida por la tangente hiperbólica de α .

Para temperaturas bajas y campos intensos, o sea $\alpha = \mu B/kT \gg 1$, la $\tanh \alpha$ tiende a la unidad y la imanación se aproxima al valor de saturación $M_{\infty} = n\mu$. Por el contrario, a temperaturas elevadas y campos débiles α tiende a cero y $\tanh \alpha \simeq \alpha = \mu B/kT$, es decir:

$$M = n\mu^2 B/kT \quad [27.56]$$

La imanación en este caso es tres veces mayor que la obtenida en la teoría clásica, pero sigue cumpliéndose la ley de Curie. Si $T \rightarrow \infty$, $\alpha \rightarrow 0$, $\tanh \alpha \rightarrow 0$ y $M = \mu [n(1/2) - n(-1/2)] = 0$, lo cual quiere decir que para temperaturas infinitamente grandes existe una distribución homogénea de niveles energéticos.

27.8. Temperaturas absolutas negativas.—En los sistemas termodinámicos macroscópicos el intervalo normal de temperaturas absolutas se extiende de cero a infinito. Sin embargo, cuando se trata de aplicar las leyes de la termodinámica a la microestructura de la materia se encuentran estados que únicamente pueden explicarse como estados de temperatura absoluta negativa.

Desde el punto de vista termodinámico la condición necesaria para que un sistema posea una temperatura absoluta negativa es que su entropía sea una función decreciente de la energía interna. Así se deduce efectivamente de la relación:

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V \quad [27.57]$$

que es una consecuencia inmediata del primero y segundo principios de la termodinámica.

Para comprender el significado físico del concepto de temperatura absoluta negativa, que a primera vista parece contradecir el principio de inaccesibilidad del cero absoluto, imaginemos, por ejemplo, que los com-

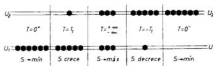


Fig. 27.9.—Distribución de los componentes de un sistema entre los dos posibles estados energéticos de un sistema para distintas temperaturas. La línea superior, u_2 , representa el estado energético más elevado, y la inferior, u_1 , el estado energético más bajo.

ponentes de un sistema posean únicamente las energías finitas u_1 y u_2 , siendo $u_1 < u_2$ (fig. 27.9). En las proximidades del cero absoluto todos los componentes del sistema se encuentran en el estado energético inferior 1, que corresponde, por tanto, al orden completo, es decir, a un mínimo de

entropía. Al aumentar la temperatura los componentes se desplazan hacia el nivel energético superior y la población correspondiente a este nivel va creciendo a costa de la población del nivel inferior. El sistema se desordena y el desorden llega a ser completo para $T = \infty$, en que la mitad de los componentes de la colectividad se hallarían en el estado energético 1 y la otra mitad en el estado 2. En este momento el calor específico se anula, ya que con una energía finita se alcanzan temperaturas infinitas.

Nada nos impide imaginar ahora un estado de la colectividad en que el número de componentes del nivel 2 fuera superior al de los existentes en el nivel 1. La energía total sería superior a la que corresponde al caso anterior, pero la entropía habría disminuido porque el sistema se ha ordenado en parte.

De acuerdo con [27.57], por ser dS negativa y dU positiva, hemos de admitir forzosamente que $T < 0$. Estos estados de temperatura absoluta negativa poseen mayor energía que los de temperatura positiva y el de máxima energía correspondería a un estado de la colectividad con todos los miembros en el nivel 2, con lo cual el orden vuelve a ser perfecto y la entropía nula. Como indica la figura 27.10 al ir aumentando U , la temperatura que viene representada por la inversa de la pendiente a la curva $S = f(U)$ crece hasta infinito (máximo de la curva) y luego tiende a cero, pasando por valores negativos. Es decir, la zona de temperaturas absolutas negativas no está por debajo del cero absoluto, sino por encima de las temperaturas positivas más elevadas que podemos imaginar. En otras palabras, las temperaturas negativas no son «más frías» que el cero absoluto, sino «más calientes» que las temperaturas infinitas («temperaturas ultrainfinitas»). La escala de temperaturas, desde las más frías a las más calientes, será, pues, $0^\circ \text{K}, \dots + 300^\circ \text{K}, \dots + \infty^\circ \text{K}, -\infty^\circ \text{K}, \dots - 300^\circ \text{K}, \dots - 0^\circ \text{K}$. Las temperaturas $+0^\circ \text{K}$ y -0°K corresponden a estados físicos completamente diferentes, pues un sistema a $+0^\circ \text{K}$ está en su estado energético más bajo posible, mientras que un sistema a -0°K está en su estado energético más elevado, en donde no puede absorber más energía. Todo ello depende, en realidad, de la definición establecida para la temperatura. Si se hubiera definido en la forma $\theta = -(1/T)$ y no en la forma $\theta = T$, la escala sería la indicada al pie de la figura 27.10, b) y la paradoja desaparece. La conducta general de S , C y U en función de T y en función de $-(1/T)$ puede verse en la figura 27.11.

Veamos a continuación algunos cambios que en los principios termodinámicos introduce el concepto de temperatura absoluta negativa.

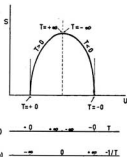


Fig. 27.10.—Concepto de temperatura absoluta negativa: a) escala normal de temperaturas; b) escala $-1/T$.

Sea, por ejemplo, un ciclo de Carnot descrito por un sistema con dos focos a temperaturas negativas, siendo T_1 (foco caliente) más negativa que T_2 (foco frío). Si Q_1 es el calor absorbido a la temperatura T_1 y Q_2 el cedido a la temperatura T_2 , el rendimiento será:

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

y como $|T_2| > |T_1|$ será $T_2/T_1 > 1$ y el rendimiento será negativo. A primera vista sorprende el resultado, ya que un rendimiento negativo supone que la máquina no produce trabajo, sino que

lo consume y que para que el trabajo se convierta en calor ha de pasar éste de un foco caliente a otro frío.

De igual modo, si consideramos un ciclo de Carnot refrigerador entre las mismas temperaturas negativas, para lo cual basta invertir los signos de los balances energéticos, se producirá trabajo en tanto el calor se transfiera del foco frío al caliente. Como este calor podría cederse de nuevo al foco frío tendríamos en definitiva una máquina que operando por ciclos extraería calor de un recinto y lo convertiría íntegramente en trabajo. Aunque la existencia de esta máquina contradice la formulación clásica del segundo principio de la termodinámica, obsérvese que no contradice el principio del incremento de entropía, ya que, como puede verse en la figura 27.10, la extracción de energía de un sistema a temperatura absoluta negativa corresponde a un incremento de la entropía del sistema en

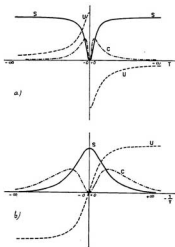


Fig. 27.11.—Variación de la energía interna, U ; calor específico, C , y entropía, S , de un sistema: a) en función de T ; b) en función de $-1/T$.

lugar de una disminución, como en el caso de las temperaturas positivas.

De acuerdo con Ramsey (*), la definición de Kelvin-Planck del segundo principio debe enunciarse del modo siguiente: 1.º Es imposible construir

(*) N. F. RAMSEY, *Phys. Rev.* 103, 20 (1956); J. G. POWLES, *Contemporary Physics*, 4, 338 (1963).

un artificio que operando ciclicamente obtenga trabajo a expensas de la extracción de una cantidad equivalente de calor de un solo foco a temperatura positiva. 2.^o) Es imposible producir calor a expensas de una cantidad equivalente de trabajo con un solo foco a temperatura negativa.

Con esta afirmación el segundo principio puede aplicarse tanto a temperaturas positivas como negativas. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que la dificultad de calentar un sistema caliente a temperaturas negativas es análoga a la dificultad de enfriar un sistema frío a temperaturas positivas.

Evidentemente, cualquier intento de violar el tercer principio de la termodinámica obteniendo el cero de temperatura por mezcla de sistemas con temperaturas absolutas positivas y negativas, está destinado a fracasar,



Fig. 27.12.—a) Absorción de fotones; b) emisión estimulada de fotones: efecto láser

ya que la temperatura de equilibrio de la mezcla sería mayor que la del componente de temperatura positiva.

El tercer principio queda virtualmente inalterado siempre que por cero absoluto entendamos el cero de ambas temperaturas positivas y negativas. Su enunciado sería, por tanto: *Es imposible que mediante un número finito de operaciones se reduzca la temperatura de cualquier sistema a $0^{\circ} K$ o se eleve la temperatura negativa a $-0^{\circ} K$.*

En la mecánica estadística no se hace ninguna hipótesis sobre el límite superior de los niveles energéticos. Por esta razón los teoremas y los métodos usuales de la mecánica estadística se aplican igualmente bien a sistemas con temperaturas positivas o negativas. Sin embargo, hay que tener en cuenta que si $T < 0$ el factor de Boltzmann se incrementa exponencialmente con la energía creciente, y por tanto, los estados energéticos más elevados estarán más ocupados que los inferiores, a la inversa que la situación a $T > 0$ (sec. 26.7).

Esta inversión de las poblaciones energéticas se ha conseguido hoy técnicamente constituyendo el fundamento básico de los *máseres* y *láseres*. En condiciones ordinarias de equilibrio térmico las poblaciones de los niveles energéticos vienen determinadas por la ley de Boltzmann y son función exclusiva de la temperatura. Los estados inferiores abundan más que los superiores, y por ello cuando una radiación de la frecuencia apropiada pasa a través del conjunto de átomos se absorbe un número de fotones

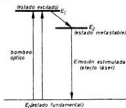


Fig. 27.13. — Emisión estimulada en un láser de tres niveles.

pasando a través del conjunto de átomos se absorbe un número de fotones

superior a la que se crea y el haz saliente es más débil que el incidente. En cambio, si se altera la distribución normal de los niveles energéticos de tal modo que existen más átomos en el estado superior que en el inferior, el efecto neto sería un flujo saliente de fotones superior al entrante y se habría producido un *efecto amplificador* (fig. 27.12).

Actualmente se conoce con el nombre de *bombeo óptico* el método de suministro de energía a un sistema para excitarle a un nivel energético E_1 , más elevado (fig. 27.13). Cuando el sistema vuelve al estado fundamental E_0 , puede ocurrir que algunos átomos excitados se desintegren en estados metastables de energía intermedia E_2 que presentan una población superior a la del estado fundamental. Una radiación de energía apropiada, $E_2 - E_0 = h\nu$, daría lugar a un efecto amplificador en este láser, llamado de *tres niveles*.

La diferencia entre láser y máser estriba en la región del espectro electromagnético donde actúan. El primero opera en la región de la luz visible y el segundo en la de las microondas. Ambos producen un haz muy intenso de radiación coherente y monocromática y son muy útiles en radioastronomía y comunicaciones por satélites.

EJERCICIOS

1. Expresese la variación de energía interna de un sistema formado por N partículas en función de la probabilidad termodinámica, W , la función de partición, Z , y la temperatura absoluta, T .
2. Calcúlese el valor del multiplicador α de Lagrange de la ley de distribución de Boltzmann sabiendo que para el sistema formado por 10^{23} partículas la energía libre de Helmholtz vale $-10^4 kT$. (R. $\alpha = -22$.)
3. Determinese la función de distribución energética de vibración de un sistema de moléculas diatómicas de frecuencia fundamental 10^{13} ciclos/seg. a $300^\circ K$. Aplíquese al estado fundamental y a los dos primeros niveles.
4. Determinese la función de distribución energética de rotación más probable para un sistema de moléculas diatómicas a altas temperaturas ($T \gg \theta_r$) y en el cual $Z_r = 100$. Aplíquese al estado fundamental y a los dos primeros niveles energéticos. Factor de degeneración $2J + 1$.
5. ¿Qué fracción de moléculas existe en el estado fundamental de las energías de vibración del hidrógeno a $10^4 K$? (R. $\theta_{vib} = 6140 K$.)
6. Determinese en magnetones de Bohr el momento magnético de las moléculas de oxígeno, sabiendo que su susceptibilidad magnética es de $1.80 \cdot 10^{-4}$ a $293 K$ y presión normal. (R. $\mu_{2s} = 28.35$.)
7. El momento magnético de las moléculas de oxígeno es de 3 magnetones de Bohr. Introducido en un campo magnético a $300 K$ su imanación resulta ser 222 veces menor que la que se obtendría por saturación en un campo magnético de intensidad $H = \infty$. ¿Cuál fue la intensidad del campo magnético en que se introdujo el oxígeno? (R. $B = 2 Mg$.)
8. Calcúlese la función de partición rotatoria del hidrógeno gaseoso a $300 K$, siendo la distancia interatómica $0.75 \cdot 10^{-8} cm$. (R. $Z_r = 176$.)
9. Determinar las ecuaciones correspondientes a las funciones termodinámicas F y S asociadas a las energías de rotación de las moléculas diatómicas cuando $T \gg \theta_r$.
10. Determinar los valores de F y S asociados a las energías de vibración de las moléculas diatómicas cuando $T \gg \theta_v$.
11. Hallar la temperatura característica de vibración de un gas deducida de una línea en la región de 3 micras de su espectro de vibración, equivalente a $10^{14} Hz$. (Respuesta, $\theta_v = 10^4 K$.)

28.1. Introducción.—Como ya indicamos en el capítulo 8, la transmisión de la energía calorífica por radiación difiere de los procesos de conducción y convección en que tiene lugar independientemente de la existencia de materia. Así, el calor radiante puede transmitirse a través del vacío o a través de un medio material sin afectar la temperatura del medio. En esta forma el calor del Sol llega a la Tierra, y el hecho de que tanto el

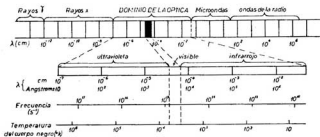


Fig. 28.1.—Espectro electromagnético (escala logarítmica)

flujo luminoso como el calorífico cesen simultáneamente en el caso de un eclipse total del Sol nos indica que la luz y el calor radiante viajan a través del espacio con la misma velocidad y nos sugiere una semejanza en su naturaleza. Otras formas de la radiación, como los rayos X, las ondas ultravioleta o las ondas de la radio, son también miembros de la familia de ondas electromagnéticas. Sus diferencias fundamentales son debidas al distinto tamaño de su longitud de onda, que varía desde 10^{-11} cm. para los rayos gamma más duros hasta 10^8 cm. para las ondas más largas de la radio (fig. 28.1).

En general, la radiación térmica posee longitudes de onda superiores a las de los rayos rojos, y por tanto, es invisible al ojo humano. Únicamente si la temperatura del emisor es suficientemente elevada (por encima de los 500°C) se percibe la radiación en forma de luz, ya que, como veremos más adelante, un incremento de temperatura se traduce en una disminución de las longitudes de onda del espectro emitido. Fundamentalmente en este capítulo estudiaremos la influencia de la temperatura en la energía radiante emitida por un cuerpo.

La energía radiante que emite un cuerpo no es calor; pero cuando se absorbe por otra superficie se transforma en energía calorífica. Si dentro de un recinto de paredes adiabáticas disponemos varios cuerpos a distintas temperaturas, en virtud del principio cero de la termodinámica, al cabo de un tiempo suficientemente largo todos ellos adquieren la misma temperatura. Según la teoría de Prevost, todo cuerpo emite energía radiante, creciendo con la temperatura la cantidad emitida. Lo que nosotros observamos es la diferencia entre la que emite y la que absorbe. Cuando se alcanza el equilibrio térmico y de radiación (*equilibrio termodinámico*) el cuerpo no cesa de irradiar energía, sino que ésta se compensa con la recibida de los alrededores en el mismo tiempo. El equilibrio termodinámico es un equilibrio dinámico.

La energía radiante se distribuye en intervalos espectrales finitos, de tal modo que la energía correspondiente a una radiación de longitud de onda λ (*radiación monocromática*) será nula. Por ello cuando se hable, por ejemplo, de la energía de emisión dE_{λ} de longitud de onda λ entenderemos la energía radiante de longitudes de onda comprendidas entre λ y $\lambda + d\lambda$. Un gráfico de $dE_{\lambda}/d\lambda$ en función de λ representará el espectro de la radiación.

De igual modo no tiene sentido hablar de la radiación que pasa por un punto geométrico, sino por un elemento de superficie ds . La energía radiante no puede ser transportada por un rayo geométrico puro, pues la emisión se realiza mediante haces divergentes (nunca paralelos) que ocupan una porción finita del espacio. Por tanto, siempre consideraremos el conjunto de rayos de longitudes de onda comprendidas dentro del intervalo $d\lambda$, que tienen direcciones comprendidas dentro de un ángulo sólido $d\Omega = \sin \theta \, d\theta \, d\varphi$, siendo θ y φ las coordenadas angulares (véase fig. 23.2).

28.2. Magnitudes características de la radiación de una fuente.—Las radiaciones, tanto visibles como invisibles, se propagan en línea recta en el vacío o en un medio homogéneo. La energía transportada en cada segundo por un haz de radiaciones procedentes de una fuente estable que se propaga en un medio no absorbente recibe el nombre de *flujo energético* y puede medirse (en watt) por la cantidad de calor que el haz cede cada segundo a un receptor situado en su camino capaz de absorber una fracción conocida de la radiación que recibe.

Si la fuente emisora está a una distancia suficientemente grande del lugar donde se realizan las medidas para que pueda asimilarse a un punto, el haz emitido que cae sobre un elemento de superficie ds está contenido en un cono de vértice O (fig. 28.2), apoyado sobre el contorno de ds . Si ds

es muy pequeño el flujo ϕ del haz es proporcional a su ángulo sólido $d\Omega$. La relación:

$$I = \frac{d\phi}{d\Omega} \text{ watt/est} \quad [28.1]$$

se denomina *intensidad energética de la fuente O en la dirección OP* y se puede expresar en watts por estereorradián.

En general, I variará con la dirección OP , y para obtener ϕ , o flujo energético total, a partir de los diferentes valores de I hay que calcular la integral:

$$\phi = \int I d\Omega$$

extendida a todo el espacio, o sea al ángulo sólido 4π . Es conveniente a veces definir una intensidad media I_m tal que:

$$\phi = I_m \int_0^{4\pi} d\Omega = 4\pi I_m \quad [28.2]$$

Es decir, I_m corresponde a una fuente ficticia cuya intensidad sería independiente de la dirección y que emitiría el mismo flujo total que la fuente considerada.

Veamos ahora el caso de una fuente no puntual. Sea un elemento de super-



Fig. 28.2.—Intensidad energética de una fuente de radiación en la dirección OP .

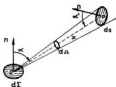


Fig. 28.3.—Intensidad específica de radiación.

ficie $d\Sigma$, con centro en el punto O (fig. 28.3) y cuya normal forma con la dirección media OP de los rayos emitidos un ángulo α .

Si el medio es homogéneo e isótropo, en el equilibrio termodinámico, el flujo radiante que emite $d\Sigma$ y pasa por ds (superficie material o simplemente geométrica) será proporcional a la superficie de ambos elementos, inversamente proporcional al cuadrado de la distancia x que las separa (por las leyes de fotometría) y crecerá con los cosenos de los ángulos que forma la dirección OP con las respectivas normales, o sea:

$$d^2\phi = J \frac{d\Sigma \cos \alpha \, ds \cos \alpha'}{x^2} \quad [28.3]$$

La constante J se denomina *brillancia* o *intensidad específica de la radiación*. Teniendo en cuenta que $d\Omega = ds \cos \alpha' / r^2$ resulta:

$$d^2\phi = J d\Sigma \cos \alpha d\Omega \quad [28.4]$$

que permite definir J en la forma:

$$J = \frac{d^2\phi}{d\Sigma \cos \alpha d\Omega} \text{ (watt/m}^2 \text{ est)} \quad [28.5]$$

o también:

$$J = dI/d\Sigma \cos \alpha$$

En un medio no absorbente, J es una magnitud característica de los rayos que se propagan en las proximidades de la dirección OP .

Si J es constante los dos elementos $d\Sigma$ y ds irradian el mismo flujo uno a otro.

Las superficies $d\Sigma$ y ds se consideran tan pequeñas con respecto a r que todos los rayos tendrán direcciones muy próximas a la dirección media OP y el ángulo sólido $d\Omega$ subtendido por ds y cualquier punto de la superficie emisora tiene el mismo valor para todos los puntos de $d\Sigma$.

Por último, se llama *radiancia energética*, R , al cociente entre el flujo total emitido por el elemento $d\Sigma$ y su área.

$$R = d\phi/d\Sigma \text{ (watt/m}^2\text{)} \quad [28.6]$$



Fig. 28.4.—Radiación emitida por $d\Sigma$ en el semiespacio superior, dentro del ángulo sólido $d\Omega = 2\pi \operatorname{sen} \alpha d\alpha$.

o sea, la radiación total emitida por la unidad de superficie en la unidad de tiempo.

28.3. Condición de Lambert.—Cuando la intensidad específica de radiación J de una fuente es la misma en todas las direcciones en que irradia se dice que cumple la *condición de Lambert*. Entonces, entre la radiancia R y la intensidad específica de radiación J existe la relación $R = \pi J$. En efecto, consideremos los rayos emitidos de los diversos puntos de $d\Sigma$ (fig. 28.4) contenidos en los conos elementales de ángulo sólido $d\Omega$ que forman con la normal $d\Sigma$ ángulos comprendidos entre α y $\alpha + d\alpha$, definiendo un ángulo sólido de valor $d\Omega = 2\pi \operatorname{sen} \alpha d\alpha$. En virtud de [28.4] el flujo transportado será:

$$d^2\phi = J d\Sigma \cos \alpha d\Omega = J d\Sigma \cos \alpha \cdot 2\pi \operatorname{sen} \alpha d\alpha$$

$$d\phi = 2\pi d\Sigma \int_0^{\pi/2} J \operatorname{sen} \alpha \cos \alpha d\alpha$$

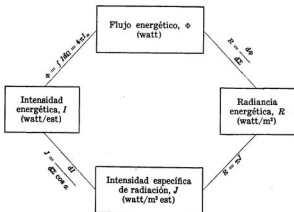
Por cumplir la condición de Lambert, J es independiente de α , y por tanto, resulta:

$$d\phi = J \pi d\Sigma$$

es decir:

$$R = d\phi/d\Sigma = J\pi \quad [28.7]$$

El cuadro siguiente resume las relaciones que existen entre las magnitudes características de una fuente radiante:



28.4. Magnitudes monocromáticas.—Las definiciones dadas en la sección anterior se refieren al flujo radiante independientemente de su composición espectral. Para precisar ésta se definen magnitudes monocromáticas correspondientes a las radiaciones de longitud de onda comprendidas entre λ y $\lambda + d\lambda$. Así se define el *flujo monocromático* ϕ_λ .

$$\phi_\lambda = d\phi/d\lambda \quad [28.8]$$

e igualmente las demás magnitudes características de una fuente radiante:

$$I_\lambda = dI/d\lambda = d^2\phi/d\Omega d\lambda$$

$$J_\lambda = dJ/d\lambda = d^2\phi/d\Sigma \cos \alpha d\lambda$$

$$R_\lambda = dR/d\lambda = d^2\phi/d\Sigma d\lambda$$

denominadas, respectivamente, *intensidad energética monocromática*, *intensidad específica* o *brillancia monocromática* y *radiancia monocromática*.

Como es evidente, de su definición se cumple:

$$I = \int_0^{\infty} I_{\lambda} d\lambda, \quad J = \int_0^{\infty} J_{\lambda} d\lambda, \quad R = \int_0^{\infty} R_{\lambda} d\lambda \quad [28.9]$$

lo que lleva consigo las relaciones $\Phi_{\lambda} = 4\pi J_{m(\lambda)}$ y $R_{\lambda} = J_{\lambda}\pi$.

El intervalo espectral puede definirse igualmente por la diferencia $d\nu$ entre las frecuencias extremas en vez de las respectivas longitudes de onda $d\lambda$. Como entre λ y ν existe la relación $\lambda = c/\nu$ se verificará:

$$d\lambda = -c d\nu/\nu^2 \quad [28.10]$$

Las magnitudes I , J , y R , que resultan cuando se define el intervalo espectral de este modo serán proporcionales a los valores I_{λ} , J_{λ} y R_{λ} , ya definidos, y además debe verificarse en virtud de las ecuaciones [28.9] que:

$$I, d\nu = I_{\lambda} d\lambda \quad ; \quad J, d\nu = J_{\lambda} d\lambda \quad ; \quad R, d\nu = R_{\lambda} d\lambda$$

Por tanto, prescindiendo del signo resulta:

$$I_{\nu} = \frac{c}{\nu^2} I_{\lambda} \quad ; \quad J_{\nu} = \frac{c}{\nu^2} J_{\lambda} \quad ; \quad R_{\nu} = \frac{c}{\nu^2} R_{\lambda} \quad [28.11]$$

28.5. Cuerpo negro ideal.—En realidad, todas las funciones características de la fuente radiante definidas en la sección anterior dependen de la naturaleza de la superficie emisora. No se comportan del mismo modo, por ejemplo, una superficie pulimentada de platino que la misma superficie recubierta de negro de humo. Del mismo modo que la termodinámica de los gases se simplifica con la introducción del concepto de gas ideal, los problemas de radiación térmica se generalizan con el empleo del *cuerpo negro ideal* o *espacio hueco de Kirchhoff*.

Cuando el flujo energético Φ incide sobre un cuerpo, parte de este flujo se refleja (normalmente o por difusión), Φ_r ; otra parte es transmitida a través del cuerpo, Φ_t , y el resto se absorbe, Φ_a , convirtiéndose en otra forma de la energía. El cociente:

$$\alpha = \Phi_a/\Phi \quad [28.12]$$

entre el flujo absorbido y el flujo total incidente se denomina *coeficiente de absorción* y depende del estado y naturaleza de la superficie del cuerpo considerado, de su temperatura, de la composición espectral de la radiación y de la dirección de incidencia y resulta independiente de la magnitud del flujo. Cuando éste es monocromático, de longitud de onda λ , el coeficiente se llama de *absorción monocromático*, α_{λ} . También depende del estado de polarización de la radiación incidente, pero este problema cae dentro de la óptica y no lo tendremos en cuenta.

El coeficiente de absorción es próximo a cero para los cuerpos muy transparentes a la radiación, muy reflectores (espejos metálicos) o muy difusores (superficies blancas). Estos cuerpos tienen radiancia nula y no pueden ser fuentes de radiación.

Por definición un cuerpo que absorbe integralmente las radiaciones que recibe ($\alpha_\lambda = 1$ para todos los valores de λ) toma el nombre de *cuerpo negro*. En realidad, no existe ninguna superficie perfectamente absorbente en la que se cumpla la condición del cuerpo negro; sin embargo, es posible construir un absorbente que se aproxima mucho a las condiciones ideales. Basta tomar una esfera hueca de cobre ennegrecida por dentro y con un pequeño orificio, de tal modo que cualquier radiación que penetre en dicha cavidad sea prácticamente absorbida en la superficie interior. Cuando tal cuerpo se mantenga a una determinada temperatura también emitirá por su abertura la correspondiente radiación, muy próxima a la de un cuerpo negro ideal. Se denomina *cavidad de radiación*.

28.6. Densidad de energía.—Se denomina *densidad de energía radiante* en una cavidad llena de radiación al cociente:

$$u = dU/dV \quad [28.13]$$

en donde dU es la energía localizada en un momento dado en un espacio de volumen dV . Su valor en función de J puede calcularse del modo siguiente. Consideremos un elemento de volumen cúbico de arista $d\mathbf{l} = cd\tau$, siendo c la velocidad de propagación de la radiación (velocidad de la luz) situado en el centro de una esfera material de radio r que emite energía radiante en todas direcciones (fig. 28.5). De acuerdo con [28.4], la energía emitida por un elemento $d\Sigma$ de dicha superficie esférica dentro del ángulo sólido $d\Omega$ subtendido por el cubo elemental en el tiempo $d\tau$ es:

$$dU = J d\Sigma d\Omega d\tau = J d\Sigma \left(\frac{cd\tau}{r} \right)^2 d\tau$$

Integrando a toda la superficie esférica $\int d\Sigma = 4\pi r^2$ y teniendo en cuenta que el volumen del cubo considerado es $dV = (cd\tau)^3$, resulta para la densidad de energía el valor:

$$u = J \frac{4\pi r^2}{r^2} \frac{(cd\tau)^2}{(cd\tau)^3} d\tau = \frac{4\pi J}{c} \quad [28.14]$$

en donde hemos admitido que se cumple la relación de Lambert.

Teniendo en cuenta [28.7] resulta:

$$u = 4R/c \quad [28.15]$$

relación muy importante que permite pasar de la densidad de energía de un cuerpo negro, de poco valor práctico, a la radiancia del mismo cuerpo negro, de amplio uso en los problemas de radiación.



Fig. 28.5.—Cálculo de la densidad de energía radiante.

La densidad de energía monocromática u_λ se define en la forma:

$$u_\lambda = du/d\lambda$$

es decir:

$$u = \int_0^\infty u_\lambda d\lambda = \int_0^\infty u_\nu d\nu \quad [28.16]$$

Por un razonamiento análogo al anterior se deduce que:

$$u_\lambda = 4\pi J_\lambda/c = 4R_\lambda/c \quad [28.17]$$

Si se utiliza el espectro de frecuencias, teniendo en cuenta [28.17], resulta:

$$u_\nu = cu_\lambda/\nu^2 = 4R_\nu/c \quad [28.18]$$

u_ν depende sólo de la frecuencia de la radiación y de la temperatura del recinto y no de la naturaleza de sus paredes.

28.7. Poder emisor de una radiación. Ley de Kirchhoff.—Un sistema material a temperatura distinta de 0° K es capaz de emitir una radiación electromagnética a causa de las fluctuaciones de cargas provocadas por la agitación térmica. Ya hemos visto que también es capaz de absorber igualmente la radiación procedente del medio exterior. En ciertas condiciones puede haber equilibrio entre la emisión y la absorción de radiaciones. Los espacios exentos de materia no emiten radiaciones.

Llamaremos *poder emisor monocromático* ε_λ a la cantidad de energía emitida por un cuerpo por segundo, por intervalo de longitud de onda unidad y en el ángulo sólido unidad, por unidad de superficie en dirección normal:

$$dW_\lambda = \varepsilon_\lambda ds \cos \alpha d\Omega d\lambda d\tau$$

ε_λ depende de la longitud de onda λ de la radiación, de la naturaleza y temperatura T del cuerpo, pero es independiente de la temperatura de los cuerpos que le rodean y de la radiación que incide sobre él.

Para todas las longitudes de onda se cumplirá:

$$dW = \int_0^\infty dW_\lambda = ds \cos \alpha d\Omega d\tau \int_0^\infty \varepsilon_\lambda d\lambda = \varepsilon ds \cos \alpha d\Omega d\tau$$

siendo ε el poder emisor total.

Siempre es posible con una sustancia cualquiera crear un estado de equilibrio entre materia y radiación, formando un recinto cuyas paredes estén constituidas por la sustancia en cuestión (fig. 28.6). Si las paredes fueran perfectamente reflectoras este equilibrio sería inalcanzable; los diferentes modos de vibración de la cavidad (ondas estacionarias), independientes unos de otros, no se mezclarían y no se alcanzaría la distribución de equilibrio. Sin embargo, basta introducir en el recinto una partícula material capaz de absorber y emitir a todas las frecuencias para que se establezca el equilibrio, actuando como un agente de intercambio de

energía por absorción y reemisión entre las diferentes ondas estacionarias del recinto. En estas condiciones se atribuye a la radiación la misma temperatura que la del cuerpo absorbente. Este ha actuado como «catalizador» de la transformación.

Sea α_λ el coeficiente de absorción del material del recinto correspondiente a la longitud de onda λ ; llamaremos poder de reflexión de la superficie material considerada a $r_\lambda = 1 - \alpha_\lambda$.

La radiación de equilibrio térmico es isotrópica (las mismas propiedades en todas direcciones) y viene caracterizada, como hemos visto, por la intensidad específica de radiación J . Para esta radiación en equilibrio la cantidad de energía en el intervalo de longitudes de onda $\lambda + d\lambda$ que incide sobre la unidad de superficie de pared del recinto en cuestión es igual a la que procede de ésta, que equivale a la suma de la energía emitida y a la reflejada por la materia a dicha temperatura. Este balance se expresa para la dirección normal a la superficie y por unidad de ángulo sólido por la relación:

$$J_\lambda = \epsilon_\lambda + J_\lambda (1 - \alpha_\lambda)$$

de donde resulta:

$$J_\lambda = \epsilon_\lambda / \alpha_\lambda \quad [28.19]$$

que expresa la *ley de Kirchhoff*: la relación entre el poder emisivo y absorbente de un cuerpo para una longitud de onda determinada es siempre la misma, cualquiera que sea la sustancia considerada, coincidiendo con la intensidad específica de radiación a la temperatura T del medio.

Para un cuerpo negro (C. N.) $\alpha_\lambda = 1$ para todas las longitudes de onda, y por tanto:

$$J_\lambda = \epsilon_\lambda \text{ (C. N.)}$$

que nos dice que el poder emisivo de un cuerpo negro coincide con la intensidad específica de la radiación térmica de equilibrio a igual temperatura. J_λ es una función universal de λ y T .

Otras consecuencias de la ley de Kirchhoff son las siguientes: a) Un cuerpo que emite intensamente una determinada radiación absorbe también intensamente esta misma radiación. b) Todo cuerpo emite las radiaciones que absorbe. c) El poder emisivo de un cuerpo negro es mayor que el de cualquier otro cuerpo.

El ejemplo clásico de la ley de Kirchhoff es el correspondiente a los espectros de emisión y absorción del vapor de sodio. A temperatura suficiente el espectro de emisión del vapor de sodio está formado por dos líneas muy próximas en la región amarilla. De acuerdo con la ley de Kirchhoff, cuando se examina espectroscópicamente un haz de luz blanca



Fig. 28.6. — Radiación en equilibrio térmico con la materia.

después de atravesar vapores fríos de sodio se encuentran dos líneas oscuras en la misma posición que las líneas de emisión del espectro de este metal. La misma explicación tienen las líneas de Fraunhofer del espectro solar (*).

Si el medio es transparente a una radiación de longitud de onda λ ($\alpha_\lambda = 0$), como J_λ no puede ser infinito, según [28.19] tendrá que ser $\epsilon_\lambda = 0$, es decir, el poder emisor es nulo para la misma radiación. Como el vacío es transparente a todas las radiaciones se cumplirá que J_λ es aparentemente indeterminado (*equilibrio indiferente*). La indeterminación desaparece cuando se considera un elemento material en contacto con el medio. Alcanzado el equilibrio radiativo el valor de J_λ en dicho medio es el cociente entre el poder emisor ϵ_λ y el poder absorbente α_λ de la sustancia.

28.8. Presión de radiación: teorema de Larmor.—De la teoría electromagnética de la radiación se desprende que cuando ésta incide sobre una superficie ejerce una presión, llamada *presión de radiación*. Para su deducción podemos emplear un método muy parecido al utilizado en la sección 23.3 al calcular la presión molecular según la teoría cinética. En efecto, supongamos un elemento de superficie ds sobre el que incide una radiación dentro de un ángulo sólido $d\Omega$, cuyo eje forma con la normal a la superficie un ángulo α . La energía que cada segundo atraviesa la superficie ds en esas condiciones será:

$$J ds \cos \alpha d\Omega = mc^2 \quad [28.20]$$

que hemos igualado al valor mc^2 , de acuerdo con la relatividad de Einstein, siendo c la velocidad de propagación de la radiación; J , la intensidad específica total, y m , la masa inercial asociada a los fotones o cuantos de la radiación según la teoría de Planck. Admitiendo un choque perfectamente elástico (reflector perfecto) sólo variará la componente normal de la fuerza y la variación de la cantidad de movimiento por unidad de tiempo será:

$$\bar{J} = 2 mc \cos \alpha = (2J/c) ds \cos^2 \alpha d\Omega$$

Dividiendo por ds e integrando para todas las direcciones del semiespacio resulta para la presión el valor:

$$p = \frac{2J}{c} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi/2} \cos^2 \alpha \sin \alpha d\alpha = \frac{4}{3} \frac{\pi J}{c} = \frac{u}{3} \quad [28.21]$$

Es decir, toda radiación en equilibrio termodinámico ejerce sobre una superficie perfectamente reflectora una presión que es igual al tercio de su densidad de energía, y por tanto, será una función exclusiva de la temperatura (*teorema de Larmor*). En un recinto que contenga radiación moviéndose en todas direcciones podemos decir que, por término medio, sólo

(*) Por la misma razón los transformadores eléctricos conviene pintarlos de negro; el poder emisor aumenta y el calor engendrado por efecto Joule y por las corrientes de Foucault es evacuado al exterior con mayor rapidez.

una tercera parte de la radiación se desplaza normalmente a un determinado elemento del recinto. Si una superficie reflectora se desplaza contra la radiación incidente se realizará un trabajo $p\Delta V$, siendo ΔV el volumen desplazado,

Si llamamos U a la energía total y V al volumen ocupado por la radiación, la ecuación [28.21] puede expresarse en la forma:

$$pV = U/3$$

que puede considerarse como la *ecuación de estado de la radiación*.

Obsérvese la íntima analogía entre la radiación de un cuerpo negro y un gas perfecto. Este está formado por un conjunto de partículas en perfecto caos, con velocidades variables de cero a infinito y moviéndose en todas las direcciones.

Su presión, $p = \rho c^2/3$ es igual a $2/3$ de la densidad de energía. En el caso de la radiación en un recinto también procede de todas las direcciones con longitudes de onda comprendidas entre cero e infinito, y la presión de la energía radiante es igual a $1/3$ de la densidad de radiación.

28.9. Ley de Stefan-Boltzmann. — Imaginemos un cilindro provisto de un pistón móvil de paredes reflectoras en cuyo interior existe una radiación en equilibrio termodinámico, capaz de realizar un ciclo de Carnot como indica la figura 28.7. Para ello el extremo del cilindro puede situarse en contacto con un cuerpo negro a temperatura constante. Las isothermas son también isobaras de radiación por ser la densidad de energía una función exclusiva de la temperatura.

Llamando $p(T)$ y $p(T - dT)$, respectivamente, a las presiones de radiación a las temperaturas T y $T - dT$ y recordando [28.21], tendremos:
Trabajo neto realizado por la radiación en todo el ciclo:

$$W = p(T)\Delta V - p(T - dT)\Delta V = (1/3) du \Delta V$$

Calor neto absorbido por la radiación a lo largo de 1-2:

$$Q = \Delta(uV) + p(T)\Delta V = u \Delta V + (1/3) u \Delta V = (4/3) u \Delta V$$

De acuerdo con el segundo principio de la termodinámica, el rendimiento de este ciclo será:

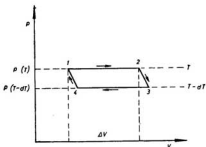


Fig. 28.7.—Ciclo de Carnot con radiación térmica

$$\eta = \frac{W}{Q} = \frac{dT}{T} = \frac{du \Delta V/3}{4u \Delta V/3} = \frac{1}{4} \frac{du}{u}$$

por tanto:

$$\ln u = 4 \ln T + \text{constante}$$

$$\boxed{u = \alpha T^4} \quad [28.22]$$

siendo α una constante.

Recordando las relaciones $R = J\pi$ [28.7] y $u = 4\pi J/c$ [28.14], resulta en combinación con la [28.22]:

$$\boxed{R = \frac{uc}{4} = \frac{\alpha c}{4} T^4 = \sigma T^4} \quad [28.23]$$

o ley de Stefan-Boltzmann que nos dice que la radiancia o radiación integral del cuerpo negro es proporcional a la cuarta potencia de la temperatura absoluta. Diversas determinaciones experimentales dan para la constante de Stefan-Boltzmann, σ , el valor:

$$\sigma = 5'672 \cdot 10^{-8} \text{ W/m}^2 \text{ } ^\circ\text{K}^4$$

que mide la radiancia de un cuerpo negro a 1°K .

Consecuencia inmediata de la ley de Stefan-Boltzmann es que si se colocan en presencia dos cuerpos negros de temperaturas T y T' ($T > T'$) el aumento de energía térmica del cuerpo más frío por unidad de tiempo y de superficie será:

$$W = \sigma (T^4 - T'^4) \quad [28.24]$$

Si las superficies no son perfectamente negras la radiación térmica sigue la ley de la cuarta potencia de T , pero la constante es menor que la de un cuerpo negro. La ecuación [28.23] se escribe en la forma $R = e_r \sigma T^4$, siendo $0 < e_r < 1$.

28.10. Termodinámica de la radiación.—De la ecuación [28.22] se deduce inmediatamente que la energía interna correspondiente a una radiación situada en un recinto vacío a $T^\circ \text{K}$ es:

$$U = uV = \alpha T^4 V \quad ; \quad dU = u dV + V du \quad [28.25]$$

y la entropía de la radiación:

$$dS = \frac{dU + p dV}{T} = 4 \alpha (VT^3 dT + 1/3 T^3 dV) = (4/3) \alpha d(T^4 V)$$

La integración de esta ecuación nos da:

$$S = (4/3) \alpha T^4 V$$

en donde no interviene constante alguna de integración, ya que según el tercer principio $S = 0$ para $T = 0$. En una evolución adiabática, $S =$ constante y la ecuación de una isoentrópica en el plano TV vendrá representada por:

$$TV = \text{constante}$$

equivalente a la de un gas perfecto de $\gamma = 4/3$ (gas poliatómico).

Igualmente, de [28.23] resulta:

$$T = \left(\frac{uc}{4\sigma} \right)^{1/4} = \left(\frac{3pc}{4\sigma} \right)^{1/4}$$

y por tanto:

$$S \propto p^{3/4} V$$

La correspondiente adiabática en el plano pV tendrá por ecuación:

$$pV^{4/3} = \text{constante}$$

Esta semejanza con un gas perfecto es sólo accidental, pues la relación C_p/C_v para la radiación térmica no vale $4/3$. En efecto, el calor específico de la radiación a volumen constante es:

$$C_v = \left[\frac{\partial(uV)}{\partial T} \right]_V = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_V = 4 \alpha T^3 V \quad [28.26]$$

según una ley cúbica en T que nos recuerda la ley de Debye de los calores específicos molares de los sólidos. En cambio, el calor específico a presión constante de la radiación es:

$$C_p = T(\partial s/\partial T)_p = \infty$$

ya que si la presión es constante, $dT = 0$.

De igual modo se podrían obtener otras magnitudes que permiten asociar la radiación a las operaciones normales de la termodinámica. En los casos ordinarios de transformaciones a temperaturas normales, como, por ejemplo, ebullición del agua, la radiación posee una energía ínfima y la presión de radiación es francamente despreciable. Sin embargo, en virtud de la ley T^4 no ocurre lo mismo a las temperaturas de millones de grados que existen en las estrellas, donde la radiación juega un papel de primer orden.

28.11. Leyes de Wien.—Si la radiación emitida por un cuerpo negro se descompone espectralmente mediante un prisma de fluorita o cuarzo y se le hace incidir sobre un detector sensible que pueda desplazarse a lo largo del espectro, se obtiene una curva de distribución que presenta en todos los casos un máximo bien definido para una longitud de onda determinada, λ_m . Si se realizan medidas del espectro a diferentes temperaturas y las respuestas del detector (que serán proporcionales a ϵ_1) se representan en

función de λ para cada valor de T , se observa (fig. 28.8) que el área encerrada dentro de cada curva es mayor a medida que T crece, de acuerdo con la ley de Stefan-Boltzmann:

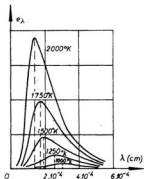


Fig. 28.8.—Distribución espectral del cuerpo negro a diferentes temperaturas.

comporta cada componente de la radiación según su longitud de onda. Por tratarse de una transformación adiabática la entropía permanecerá constante, y según hemos visto en la sección anterior se verificará:

$$T^3V = \text{constante}$$

y si r es el radio de la esfera que crece linealmente con el tiempo:

$$Tr = T'r' = \text{constante} \quad [28.26]$$

o también, teniendo en cuenta [28.22]:

$$\kappa r^4 = \kappa'r'^4 = \text{constante} \quad [28.29]$$

Al producirse la expansión adiabática la energía total de la cavidad disminuye (a causa del trabajo exterior realizado) y es lógico que el in-

(*) El corrimiento de λ_m con la temperatura, indicado por la ley de Wien, es responsable de la variación en color experimentada, por ejemplo, por un alambre de platino al calentarse gradualmente por una corriente eléctrica. A bajas temperaturas el alambre emite radiación predominantemente en la región invisible del infrarrojo y es visto sólo por la luz que refleja. Sin embargo, después de un calentamiento suficiente la radiación emitida llega a ser visible en forma de un resplandor rojizo pálido. Si la temperatura crece el alambre toma sucesivamente tonalidades rojo brillante, naranja, amarillo y finalmente blanco, a medida que λ_m va acortándose. La no aparición del azul en esta secuencia es debido al hecho de que cuando λ_m corresponde a la zona azul del espectro se produce también copiosamente la radiación de las longitudes de onda adyacentes y la sensación visual es más bien la del «rojo blanco».

$$\int_0^{\infty} e_{\lambda} d\lambda = \sigma T^4$$

Además, al aumentar la temperatura la posición del máximo de cada curva se desplaza hacia las ondas cortas (*), de tal modo que se cumple la relación (ley del desplazamiento de Wien):

$$\lambda_m T = \text{constante} \quad [28.27]$$

Para la deducción teórica de esta ley, Wien hizo el siguiente razonamiento: Supongamos la radiación contenida en una esfera de volumen V , de paredes perfectamente reflectoras construidas de material elástico, y consideremos una transformación adiabática reversible con expansión de volumen. Veamos cómo se

cremento de dimensión lineal de la cavidad vaya acompañado de un incremento de las longitudes de onda del espectro, de tal modo que el diagrama general de ondas estacionarias de la cavidad permanezca invariable. En efecto, por el principio de Doppler-Fizeau, si la expansión se realiza con una velocidad v , cada longitud de onda que incide normalmente sobre la pared con velocidad c se reflejará con una longitud de onda:

$$\lambda' = \lambda \frac{c + v}{c - v} \approx \lambda \left(1 + \frac{2v}{c} \right)$$

y si incide formando un ángulo θ con la normal (fig. 28.9) la parte efectiva de v es la perpendicular al frente de onda, $v \cos \theta$, y por tanto:

$$\lambda' = \lambda \left(1 + \frac{2v \cos \theta}{c} \right)$$

o lo que es lo mismo:

$$\lambda' - \lambda = \frac{2\lambda v \cos \theta}{c} \quad [28.30]$$

En cualquier instante t se verificará que el radio de la esfera vale $r = r_0 + vt$, es decir:

$$dr = v dt$$

Si un rayo (no representado en la figura) incide sobre la superficie de la esfera y se refleja en la dirección MN , formando un ángulo θ con la normal, la distancia recorrida antes de sufrir otra reflexión es:

$$MN = 2r \cos \theta$$

y el tiempo transcurrido entre dos reflexiones:

$$\frac{MN}{c} = \frac{2r \cos \theta}{c}$$

Por tanto, admitiendo que en la expansión no varía el ángulo de incidencia θ , el número de reflexiones en el tiempo dt , durante el cual el radio se ha incrementado en dr , será:

$$\frac{c}{2r \cos \theta} dt = \frac{c}{2v \cos \theta} \frac{dr}{r}$$

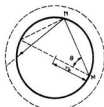


Fig. 28.9.—Deducción de la ley del desplazamiento de Wien.

La variación total de longitud de onda experimentada en el tiempo dt será, teniendo en cuenta la variación sufrida en una reflexión [28.30]:

$$d\lambda = \frac{2\lambda v \cos \theta}{c} \frac{c}{2v \cos \theta} \frac{dr}{r} = \lambda \frac{dr}{r}$$

O sea:

$$\frac{d\lambda}{\lambda} = \frac{dr}{r} = \frac{1}{3} \frac{dV}{V} \quad [28.31]$$

siendo dV el cambio en volumen de la esfera, es decir, la longitud de onda crece proporcionalmente al radio y es independiente de la velocidad con que se verifica este crecimiento (*). Por ello podemos imaginar un proceso reversible infinitamente lento, en el cual la temperatura de la radiación pasa de T a T' . Por integración de [28.31] resulta:

$$\lambda^3 V^{-1} = \text{constante} \quad [28.32]$$

que comparada con la [28.25] da:

$$\lambda T = \text{constante} \quad [28.33]$$

que nos dice que si una radiación de una longitud de onda particular se transforma adiabáticamente en otra, la temperatura cambia en la relación inversa (*primera ley del desplazamiento de Wien*).

Si a una temperatura dada consideramos la radiación comprendida en un intervalo de longitudes de onda $d\lambda$, después de la expansión adiabática el intervalo será $d\lambda'$, y en virtud de [28.33] se verificará:

$$T d\lambda = T' d\lambda' = \text{constante} \quad [28.34]$$

Como además la densidad de energía se modifica según la ley de Stefan-Boltzmann $u = \int u_\lambda d\lambda = aT^4$, se verificará para cada intervalo de longitud de onda que $u_\lambda d\lambda/T^4 = \text{constante}$, y por tanto, según [28.34]:

$$\frac{u_\lambda}{T^5} = \frac{u_\lambda'}{T'^5} = \text{constante (si } \lambda T = \text{constante)} \quad [28.35]$$

que expresa la *segunda ley del desplazamiento de Wien*. Como las ecuaciones [28.33] y [28.35] no son independientes una de otra, ambas constantes deben estar relacionadas:

$$\frac{u_\lambda}{T^5} = f(\lambda T) \quad [28.36]$$

Es decir, cualquiera que sea la temperatura, el cociente u_λ/T^5 es una función exclusiva de λT , magnitud que permanece constante en la transformación adiabática estudiada. Tomando, pues, los valores de λT en abscisas y los de u_λ/T^5 en ordenadas resulta la misma curva para todas las temperaturas (fig. 28.10). La longitud de onda λ_{max} que a cada tempera-

(*) Puede demostrarse que esta relación se cumple para cualquier cavidad de forma distinta a la esférica siempre que en la expansión se conserve la homotecia.

tura presenta el máximo de radiación en una banda estrecha de longitud de onda, satisface la ecuación:

$$\lambda_m T = b$$

siendo b una constante de valor:

$$b = 2.897 \cdot 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{K}$$

Así, para la luz solar, antes de atravesar la atmósfera, el máximo corresponde a $\lambda_m = 0.47 \mu$, lo que supone, en el caso de un cuerpo negro, una temperatura de 6060 °K.

De [28.33] y [28.35] resulta además que para pasar de una curva espectral de un cuerpo negro a la temperatura T_1 a la curva espectral correspondiente a la temperatura T_2 basta multiplicar todas las abscisas por el cociente T_1/T_2 y las ordenadas por el cociente $(T_2/T_1)^5$.

De igual modo el valor del máximo de la energía irradiada varía con la quinta potencia de la temperatura en la forma:

$$u_m = b' T^5$$

siendo b' otra constante de valor:

$$b' = 4.12 \cdot 10^{-4} \text{ watt/m}^2 \text{ est} \cdot \text{K}^5$$

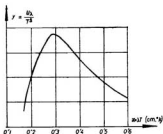


Fig. 28.10 — Forma reducida del espectro de radiación, válida para todas las temperaturas. El máximo tiene lugar para $x = 2.897 \cdot 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{K}$ correspondiente a la raíz de la ecuación $dy/dx = 0$.

28.12. Distribución espectral de la radiación. — La ecuación [28.36] podría escribirse también en la forma:

$$u_\lambda = \lambda^{-4} f(\lambda, T) \quad [28.37]$$

que es la llamada *ley de distribución de Wien*. La termodinámica pura, sin hacer hipótesis sobre el origen de la emisión de la radiación, es incapaz de determinar el valor de la función $f(\lambda, T)$. Durante mucho tiempo antes de Wien se consideró que los pequeños osciladores del cuerpo negro absorbían y emitían una radiación de una frecuencia determinada de un modo continuo. Con esta teoría electromagnética y la mecánica estadística clásica se predecían isotermas muy distintas a las experimentales (figura 28.11). Lord Rayleigh y Jeans admitían que la radiación era emitida por osciladores lineales de energía media kT , y así obtuvieron para la intensidad específica de radiación las expresiones:

$$J_\lambda = 2ckT/\lambda^4 \quad ; \quad J_\nu = 2k\nu^2T/c^2 \quad [28.38]$$

según las cuales, como indica la figura 28.11, J_λ crece indefinidamente cuando λ tiende a cero y, por tanto, debía tener valores muy elevados en la zona del ultravioleta o de los rayos X, en contraste con la realidad. En cambio, se cumple bien para altas longitudes de onda (región del infrarrojo).

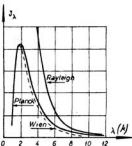


Fig. 28.11. — Comparación de las fórmulas de radiación de Rayleigh, Wien y Planck.

Teniendo en cuenta que $u = 4\pi J/c$ las fórmulas anteriores se convierten en:

$$u_\lambda = 8\pi kT/\lambda^4 \quad [28.29]$$

$$u_\lambda = 8\pi k\nu^3 T/c^3 \quad [28.40]$$

que, como se ve, no cumplen la ley de Stefan-Boltzmann. Además, multiplicando la [28.40] por $d\nu$ e integrando entre 0 e ∞ resulta para la energía un valor infinito, lo cual es inadmisibles («catástrofe del ultravioleta»).

Posteriormente, Wien, admitiendo que los electrones emiten, en virtud de la agitación térmica, una radiación monocromática, cuya frecuencia depende

de la velocidad, y aplicando la ley de distribución de Maxwell, obtuvo las ecuaciones:

$$J_\lambda = \frac{c_1}{\lambda^5} e^{-c_2/\lambda T} \quad [28.41] \quad J_\nu = c'_1 \nu^3 e^{-c'_2/\nu T} \quad [28.42]$$

de las que se deducen para la densidad de energía los valores:

$$u_\lambda = \frac{8\pi c h}{\lambda^5} e^{-hc/\lambda kT} \quad [28.43] \quad u_\nu = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} e^{-h\nu/kT} \quad [28.44]$$

de acuerdo con la ley de distribución [28.37].

Las fórmulas de Wien tienen la ventaja de dar una energía total

$\int_0^\infty u_\nu d\nu$ finita, pero que sólo concuerda con los resultados experimentales

para frecuencias elevadas.

Fue en el año 1900 cuando Max Planck anunció que si la fórmula [28.41] de Wien se modificaba en la forma simple:

$$J_\lambda = \frac{c_1}{\lambda^5} \frac{1}{e^{c_2/\lambda T} - 1} \quad [28.45]$$

la concordancia con los resultados experimentales era perfecta. De esta forma se tenía un puente entre las posiciones extremas de Rayleigh-Jeans y Wien. En el capítulo siguiente (sec. 29.12) estableceremos las bases que llevaron a Planck a la deducción de esta importante fórmula que venía a resolver definitivamente el problema de la distribución espectral del cuerpo negro.

EJERCICIOS

- Determinese el valor de la constante de Stefan-Boltzmann en $\text{Kcal/m}^2 \text{hr} \text{ } ^\circ\text{K}^4$.
- Calcúlese el calor perdido por radiación por un horno durante una hora a través de una ventana de 1 dm^2 de superficie, admitiendo que su temperatura permanece constante a 2.000°C y que el medio ambiente se encuentra a 15°C .
- ¿Por qué el Sol tiene el aspecto de un disco uniformemente brillante y no el de una esfera?
- Dedúzcase la temperatura del Sol: 1.º, considerándolo como un cuerpo absolutamente negro y teniendo en cuenta que éste, a 1.000°K , emite 10 watt/cm^2 y el Sol irradia 10 kwatt/cm^2 ; 2.º, de la ley de Wien, sabiendo que para el Sol la longitud de onda de la radiación emitida con intensidad máxima vale $\lambda_m = 5.000 \text{ angstroms}$.
- Un cuerpo negro esférico está a 5.000°K y tiene un radio de 10 cm . Determinese la energía en calorías que recibe por segundo una superficie de 5 cm^2 colocada a 10 m . de distancia.
- La intensidad de la radiación solar en la órbita de Mercurio es de $0.2 \text{ cal/cm}^2 \text{ s}$. Calcúlese la aceleración que poseería una partícula esférica de 50 micras de diámetro y densidad 2.7 g/cm^3 expuesta a la radiación solar en dicha región.
- Calcúlese la presión de radiación en newton/ m^2 que existe en el interior de una estrella donde la temperatura es de $15 \text{ millones de grados kelvin}$.
- Calcúlese los potenciales termodinámicos F y G para la radiación térmica en equilibrio. [R , $F = -(1/3) \sigma T^4 V$; $G = 0$.]
- De acuerdo con las leyes de la termodinámica clásica, determinese la capacidad calorífica a volumen constante de la radiación térmica contenida en un volumen a 1 litro a 1.000°K . [R , $C_v = 7.33 \cdot 10^{-16} \text{ cal/}^\circ\text{K}$.]
- Si el volumen de radiación de un cuerpo negro se incrementa adiabáticamente en un factor de 8 , ¿cuál sería la temperatura final del mismo? [R , $T_2 = T_1/2$.]
- Determinese la intensidad específica de radiación de los rayos solares sabiendo que la iluminación energética de la tierra es de 700 W/m^2 en una superficie normal a los rayos y que el ángulo plano bajo el cual se ve el disco solar es de $32 \text{ minutos de arco}$. [R , $J = 9 \cdot 10^8 \text{ watt/m}^2 \text{ est.}$]
- Un cilindro de radio 0.5 mm , por el que circula una corriente eléctrica irradia calor en régimen permanente a razón de 4.18 cal/s , y por centímetro de longitud. Está situado en un recinto de temperatura 500°K que se mantiene constante. ¿Cuál será la temperatura del cilindro? [R , 613°C .]
- ¿A qué temperatura son iguales la presión de radiación de un astro y la presión cinética de un gas de átomos de hidrógeno de concentración 1 mol/cm^3 ? [R , $3 \cdot 10^4 \text{ } ^\circ\text{K}$.]

29.1. Introducción.—El fracaso de la estadística clásica en la interpretación de la distribución espectral del cuerpo negro condujo a Planck a la hipótesis de que el intercambio de energía entre la radiación y la materia (absorción y emisión) sólo puede realizarse mediante cuantos de energía de magnitud $h\nu$ (*) (h = constante de Planck = $6.62 \cdot 10^{-34}$ joules). Esta hipótesis implica para la radiación una naturaleza corpuscular (conjunto de fotones o gránulos de luz de energía $h\nu$) y condujo a la invalidez de la ley de equipartición. Ya vimos en la sección 27.6 que para interpretar el calor específico de los sólidos había que sustituir el valor clásico kT por la expresión $kTx/(e^x - 1)$, siendo $x = h\nu/kT$ que se deduce de la hipótesis de Planck.

Otro fracaso de la estadística clásica fue su aplicación al gas electrónico. Según la teoría clásica de Drude y Lorentz en el metal existían dos clases de electrones: libres y ligados. Los electrones libres explicaban perfectamente la buena conductividad térmica y eléctrica de los metales, pero su presencia era un enigma cuando se trataba de interpretar los calores específicos. En efecto, los electrones libres de un metal debían contribuir al calor molar del mismo según el valor $3R/2$ como cualquier gas monoatómico, y por tanto, el calor molar del metal debía ser mucho mayor que el valor $3R$ dado por la ley de Dulong y Petit (sec. 3.8), en contra de la realidad que parece indicar que los electrones no participan en modo alguno de la energía interna del metal y de su calor molar. Esta dificultad, semejante a la ley de Rayleigh-Jeans para la radiación del cuerpo negro, sólo fue superada con la introducción de la estadística cuántica de Fermi.

La hipótesis de los cuantos de Planck sentó las bases de la nueva estadística cuántica que incluye a la de Maxwell-Boltzmann como un caso límite que corresponde a una densidad muy baja de puntos fásicos. En los demás casos debe aplicarse la estadística cuántica y con ella se explican satisfactoriamente las discrepancias que hemos enunciado.

(*) Es interesante destacar que el gran descubrimiento de h por Max Planck fue realizado estudiando un fenómeno macroscópico como era la radiación térmica y no a través del estudio directo de los fenómenos atómicos que ya eran conocidos en aquel tiempo.

En el caso de sistemas gaseosos las correcciones a la ley de distribución de Maxwell-Boltzmann introducidas por las estadísticas cuánticas son mínimas excepto a temperaturas muy bajas; realmente sólo son importantes para el helio, que es el único gas que permanece al estado de vapor a temperaturas próximas al cero absoluto, y en general para el cálculo de entropías.

29.2. Bases de la estadística cuántica.—Según la mecánica estadística clásica, cada partícula (molécula, átomo, electrón) de un sistema poseía una individualidad reconocible, y de este modo cada microestado se distinguía de los restantes por la naturaleza de sus partículas discernibles, aunque el mismo número de ellas existiera en cada recinto. Una hipótesis fundamental de la estadística cuántica es que *las partículas del sistema son indiscernibles*, carecen de identidad, y ello modifica notablemente la probabilidad termodinámica de un estado.

Por otra parte, diferentes estados de un sistema o incluso de un elemento, por ejemplo un átomo, pueden tener la misma energía, pero diferenciarse unos de otros por cualquier otra característica. Por ejemplo, en la teoría atómica de Bohr un nivel energético puede proceder de un electrón situado en una trayectoria circular o en alguna trayectoria elíptica, creciendo las posibilidades a medida que el nivel es más elevado. Aunque su energía es la misma, estos estados no son idénticos, como se puede comprobar haciendo actuar un campo magnético, lo cual origina una descomposición Zeeman diferente. La estadística cuántica admite esta posibilidad, considerando que la energía de estos estados viene afectada por un peso estadístico, g , que representa el *orden de degeneración* del estado o número de estados cuánticos diferentes con igual energía.

Otra restricción de la estadística cuántica es la que se deriva del principio de incertidumbre de Heisenberg, según el cual la precisión con que pueden determinarse las coordenadas de posición (x, y, z) y de cantidad de movimiento (p_x, p_y, p_z) viene limitada por las condiciones:

$$\Delta x \Delta p_x \geq \hbar \quad \Delta y \Delta p_y \geq \hbar \quad \Delta z \Delta p_z \geq \hbar$$

siendo \hbar la constante de Planck.

Esto supone que las coordenadas de una partícula en el espacio de las fases no vienen definidas por un punto, sino por un elemento de volumen físico de valor \hbar^3 , que llamaremos *compartimiento* para distinguirlo del concepto de *celda* que habíamos establecido en el capítulo 27. Para aplicar los métodos estadísticos el espacio físico se divide en celdas de volumen $dx dy dz dp_x dp_y dp_z$, a cada una de las cuales corresponderá una energía determinada, $\epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_i$, y que podrán a su vez dividirse en cierto número g_i de recintos elementales de hipervolumen \hbar^3 que representan el orden de degeneración. Estos hipervolumenes tienen las dimensiones (joule · seg)³ = (nt · m)³ (seg)³, o sea las de un volumen en el espacio de las fases. Si el sistema posee f grados de libertad el tamaño de los recintos sería $\Delta\tau = \hbar^f$ en el espacio físico μ y $\Delta\tau = \hbar^{3f}$ en el espacio γ .

29.3. Estadística de Bose-Einstein.—Las estadísticas cuánticas surgieron al intentar el físico S. N. Bose (1924) la aplicación de los métodos

estadísticos a un gas de fotones. Su característica fundamental es que todo fotón es indiscernible de otro y que, por tanto, la permutación de dos fotones situados en celdas distintas no da lugar a un nuevo microestado; para que dos microestados sean diferentes ha de variar el número de fotones en cada recinto o sus formas de ocupación en los distintos compartimientos. Para fijar las ideas, supongamos tres moléculas y dos celdas, i y j , y consideremos el macroestado particular $N_i = 2, N_j = 1$. Si la distribución se realizara según la estadística clásica (moléculas discernibles) el número de microestados correspondientes sería:

$$3!/2!1! = 3$$

Supongamos que existen cuatro compartimientos por celda (fig. 29.1), lo que equivale a admitir que el orden de degeneración es $g_i = 4$, o sea que existen cuatro estructuras diferentes de la molécula para el mismo nivel de energía. Los niveles ϵ_i vienen representados por una caja de cuatro compartimientos y las moléculas por pequeñas bolas. En la figura 29.1 vienen representadas las diez posibilidades distintas de distribución de las dos moléculas en la celda i y las cuatro formas de ocupación de una molécula en la celda j . La probabilidad termodinámica del macroestado será: $W = W_i W_j = 10 \cdot 4 = 40$. Todos los estados son igualmente probables.

En el caso de N_i elementos a repartir en g_i compartimientos se encuentra un número de microestados:

$$W(N_i, g_i) = \frac{(N_i + g_i - 1)!}{N_i! (g_i - 1)!} \quad [29.1]$$

Fig. 29.1.—Estadística de Bose aplicada al caso de tres moléculas en dos celdas, siendo el orden de degeneración igual a 4.

compartimientos puede permutarse; éste será el numerador de [29.1]. Como en las estadísticas cuánticas las permutaciones de bolas entre sí conducen al mismo estado, habrá que dividir la expresión anterior por $N_i!$. Igualmente, la permutación de los tabiques no varía el estado, y por tanto, tendremos que dividir por $(g_i - 1)!$, con lo cual resulta la fórmula fundamental [29.1]. Aplicada al ejemplo propuesto resulta, lógicamente:

$$W_i = \frac{(2 + 4 - 1)!}{2! (4 - 1)!} = \frac{5!}{2! 3!} = 10; \quad W_j = \frac{(1 + 4 - 1)!}{1! (4 - 1)!} = \frac{4!}{1! 3!} = 4$$

El número total de microestados, teniendo en cuenta que los distintos W_i son independientes, será:

$$W = \prod W(N_i, g_i) = \prod \frac{(N_i + g_i - 1)!}{N_i! (g_i - 1)!} \quad [29.2]$$

Generalmente, g_i es mucho mayor que 1, y entonces podrá escribirse aproximadamente:

$$W = \prod W(N_i, g_i) \simeq \prod \frac{(N_i + g_i)!}{N_i! g_i!} \quad [29.3]$$

Para deducir la distribución de moléculas más probable según los niveles de energía tendremos en cuenta la existencia de N_1, N_2, \dots, N_i elementos con energías $\epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_i$, cada uno de los cuales posee el orden de degeneración, g_i . En todos los casos se cumplirá que $\sum N_i = N = \text{constante}$ y $\sum N_i \epsilon_i = U = \text{constante}$, y por tanto:

$$\delta N = \sum \delta N_i = 0 \quad \delta U = \sum \epsilon_i \delta N_i = 0 \quad [29.4]$$

Para hallar la distribución de máxima probabilidad de igual modo que vimos en la sección 26.7 con la estadística clásica, igualamos la entropía del sistema con $k \ln W$, y tomando logaritmos resulta de [29.3]:

$$\ln W = \sum \left[\ln (N_i + g_i)! - \ln N_i! - \ln g_i! \right]$$

y aplicando la fórmula de Stirling:

$$\ln W = \sum \left[(N_i + g_i) \ln (N_i + g_i) - N_i \ln N_i - g_i \ln g_i \right]$$

Diferenciando (las g_i no varían), la condición del máximo de probabilidad será:

$$\delta \ln W_{\max} = \sum \left[\ln (N_i + g_i) - \ln N_i \right] \delta N_i = 0 \quad [29.5]$$

Multiplicando la primera de las [29.4] por α y la segunda por β (*método de los multiplicadores indeterminados de Lagrange*) y restando los productos de [29.5] resulta:

$$\sum \left[\ln (N_i + g_i) - \ln N_i - \alpha - \beta \epsilon_i \right] \delta N_i = 0$$

Por ser α y β indeterminados podemos considerar entonces las δN_i como independientes, resultando:

$$\ln \frac{N_i + g_i}{N_i} - \alpha - \beta \epsilon_i = 0$$

es decir, la distribución de Bose-Einstein más probable es:

$$N_i = \frac{g_i}{e^{\alpha + \beta \epsilon_i} - 1} \quad [29.6]$$

que discrepa del valor deducido para la estadística clásica (fórmula [26.11]) en la existencia del factor de degeneración g_i (puede considerarse igual a la unidad) y en el término 1 del denominador.

El valor de β se puede determinar como en la estadística clásica (sección 26.7) a partir de la expresión $(\partial U/\partial S)_V = T$ y vale también $1/kT$. En cambio, α en las estadísticas cuánticas no vale $\ln(Z/N)$ como en el desarrollo clásico. Su expresión es más complicada y sólo puede obtenerse por desarrollo en serie.

Además de los fotones siguen esta estadística los núcleos de número de masa par y las partículas de *spin* cero o entero. Particularmente se ha aplicado esta estadística al estudio del helio a bajas temperaturas. En general, las partículas que la obedecen se llaman *bosones*. Son bosones los mesones π (piones) y K (kaones).

29.4. Estadística de Fermi-Dirac.—En la teoría de Bohr de los espectros la emisión de la radiación monocromática se atribuye a la transición de un electrón que pasa de una órbita estacionaria a otra más interna. Los datos de la espectroscopía requieren la introducción de cuatro números cuánticos para especificar el estado de este «electrón óptico»; según el *principio de exclusión de Pauli, dos electrones no pueden existir en el mismo estado cuántico*.

En 1926, Fermi y Dirac introdujeron una nueva estadística cuántica que puede considerarse como una extensión del principio de Pauli. Su característica fundamental es que dos o más puntos representativos no pueden ocupar el mismo compartimiento; en otras palabras, en cada compartimiento habrá una partícula o ninguna. Si recurrimos al mismo ejemplo que hemos visto al tratar de la estadística de Bose con tres partículas en un mismo nivel de energía y cuatro compartimientos, sólo encontramos las seis posibilidades que indica la figura 29.2 para el caso de dos partículas en la celda i y cuatro posibilidades para la partícula restante en la celda j . Como a cada distribución de la celda i puede corresponder una cualquiera de las de la celda j , la probabilidad termodinámica del macroestado será:

$$W = W_i W_j = 6 \cdot 4 = 24$$

La fórmula general de distribución puede deducirse considerando que se trata de determinar el número de combinaciones de g_i compartimientos tomados de N_i en N_i , o sea:

$$W(N_i, g_i) = \frac{g_i!}{N_i! (g_i - N_i)!} \quad [29.7]$$

Para razonar este resultado consideremos que los g_i compartimientos darán lugar a $g_i!$ permutaciones. Ahora bien, los $(g_i - N_i)$ estados desocupados, por ser indistinguibles, originan $(g_i - N_i)!$ permutaciones ineficaces, y este número deberá dividir a las $g_i!$. Igualmente, por ser los N_i estados ocupados también indistinguibles deberemos dividir también por $N_i!$. Natu-

ralmente, si $N_i = g_i$, todos los compartimientos de una celda estarán ocupados y $W = 1$.

En el ejemplo propuesto, como $g_1 = 4$, $N_1 = 2$ y $N_2 = 1$, resulta:

$$W_1 = 4!/2!2! = 6 \quad ; \quad W_2 = 4!/1!3! = 4$$

La fórmula general de la probabilidad termodinámica de un macroestado será:

$$W = \prod \frac{g_i!}{N_i! (g_i - N_i)!} \quad [29.8]$$

Este número es mucho más pequeño que el [29.2] que da la estadística de Bose, debido a los estados excluidos por el principio de Pauli.

Obedecen esta estadística los *fermiones*, partículas elementales de *spin* semientero y todos los núcleos de número de masa impar. Son fermiones todos los *leptones* (neutrino, electrón y mesón *mu*) y *bariones* (nucleones e hiperones). En particular se ha utilizado esta estadística para describir el comportamiento de los electrones de conducción de los metales (sec. 29.13).

La función de distribución la determinaremos como en casos anteriores:

$$\ln W = \sum [\ln g_i! - \ln N_i! - \ln (g_i - N_i)!] \quad [29.9]$$

y aplicando la ecuación de Stirling:

$$\ln W = \sum [g_i \ln g_i - N_i \ln N_i - (g_i - N_i) \ln (g_i - N_i) + N_i \ln (g_i - N_i)]$$

La condición de máximo será, teniendo en cuenta que g_i permanece constante:

$$\delta \ln W = \sum \left(\ln \frac{g_i - N_i}{N_i} \right) \delta N_i = 0 \quad [29.10]$$

Aplicando el método de los multiplicadores indeterminados de Lagrange a las condiciones de energía total y número de partículas constante resulta:

$$\begin{array}{l|l} 1 & \sum \ln \left(\frac{g_i - N_i}{N_i} \right) \delta N_i = 0 \\ -\alpha & \sum \delta N_i = 0 \\ -\beta & \sum \epsilon_i \delta N_i = 0 \end{array}$$

$$\ln \frac{g_i - N_i}{N_i} - \alpha - \beta \epsilon_i = 0$$

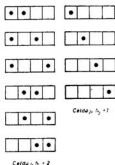


Fig. 29.2.—Estadística de Fermi-Dirac aplicada al caso de tres partículas en dos celdas con $N_1 = 2$, $N_2 = 1$ y cuatro compartimientos.

O sea:

$$N_i = \frac{g_i}{e^{\alpha + \beta \epsilon_i} + 1} \quad [29.11]$$

que nos da la configuración más probable del sistema y que discrepa de la deducida para la estadística de Bose en el signo de la unidad que aparece en el denominador. El multiplicador de Lagrange β sigue valiendo $1/kT$, pero α toma valores distintos al de las estadísticas clásicas o de Bose.

29.5. Estadística cuántica de Maxwell-Boltzmann.—Debe observarse que en todos los cálculos referentes a la estadística clásica de Maxwell-Boltzmann suponíamos que una molécula individual tiene la misma probabilidad de encontrarse en cualquier nivel energético, pero podría ocurrir que a cada energía particular le correspondiesen dos niveles posibles, en cuyo caso la probabilidad de que una molécula poseyera aquella energía sería duplicada. En general, es necesario tener en cuenta esta situación asociando cierto peso estadístico al nivel ϵ_i .

El desarrollo de la mecánica cuántica exige un intento de modificar la estadística clásica y adaptarla a la noción de estados distintos con degeneración. Si g_i es el orden de degeneración o peso estadístico correspondiente a la celda ϵ_i habrá g_i estados disponibles para cada una de las N_i moléculas por cada ordenación posible de las restantes partículas de esta celda; por consiguiente, el número de microestados diferentes de la celda aumentará en el factor $g_i^{N_i}$. Si esta corrección se aplica a cada una de las celdas, la ecuación [26.3] $W = N!/N_1!N_2! \dots N_i!$ se modificará en el sentido:

$$W = \frac{N!}{N_1!N_2! \dots N_i!} g_1^{N_1} g_2^{N_2} \dots g_i^{N_i} = N! \prod \frac{g_i^{N_i}}{N_i!} \quad [29.12]$$

de donde:

$$\ln W = N \ln N + \sum (N_i \ln g_i - N_i \ln N_i) \quad [29.13]$$

y la condición de máximo será:

$$\delta \ln W = \sum \ln (g_i/N_i) \delta N_i = 0$$

Siguiendo el método ya conocido de los multiplicadores indeterminados resulta:

$$\begin{array}{l|l} 1 & \sum \ln (g_i/N_i) \delta N_i = 0 \\ -\alpha & \sum \delta N_i = 0 \\ -\beta & \sum \epsilon_i \delta N_i = 0 \end{array}$$

$$\ln \frac{g_i}{N_i} - \alpha - \beta \epsilon_i = 0$$

y por tanto:

$$N_i = \frac{g_i}{e^{\alpha + \beta \epsilon_i}} \quad [29.14]$$

Hay que observar que para deducir este resultado hemos respetado la discernibilidad de las moléculas propugnada por la mecánica clásica. Si aceptamos el criterio de indiscernibilidad de la mecánica cuántica, el número de estados se reduce en $N!$, ya que todos los estados deducidos de uno de ellos, por permutaciones entre las moléculas sin modificar su proporción en cada nivel, son indiscernibles y se reducen a uno sólo. La ecuación [29.12] se convierte en la siguiente:

$$W = \prod \frac{g_i^{N_i}}{N_i!} \quad [29.15]$$

y la [29.13] se convierte en:

$$\ln W = \sum (N_i \ln g_i - N_i \ln N_i + N_i) \quad [29.16]$$

mientras que la [29.14] no se altera. En estas condiciones la *función de partición clásica* debe escribirse así:

$$Z = \sum g_i e^{-\epsilon_i/kT} \quad [29.17]$$

y por tanto (véase ecuación [26.17]):

$$N_i = (N/Z) g_i e^{-\epsilon_i/kT} \quad [29.18]$$

llamada a veces *distribución canónica*.

29.6. Comparación de las tres estadísticas cuánticas.—Agrupando las tres ecuaciones obtenidas para las leyes de distribución en las tres estadísticas cuánticas, con objeto de compararlas más fácilmente, tenemos:

a) *Bose-Einstein:*

$$N_i = \frac{g_i}{e^{\alpha + \beta \epsilon_i} - 1} \quad \text{o} \quad \frac{g_i}{N_i} + 1 = e^{\alpha + \beta \epsilon_i} \quad [29.19]$$

b) *Fermi-Dirac:*

$$N_i = \frac{g_i}{e^{\alpha + \beta \epsilon_i} + 1} \quad \text{o} \quad \frac{g_i}{N_i} - 1 = e^{\alpha + \beta \epsilon_i} \quad [29.20]$$

c) *Maxwell-Boltzmann:*

$$N_i = \frac{g_i}{e^{\alpha + \beta \epsilon_i}} \quad \text{o} \quad \frac{g_i}{N_i} = e^{\alpha + \beta \epsilon_i} \quad [29.21]$$

En general, puede escribirse para cualquier estadística:

$$\frac{g_i}{N_i} + \delta = e^{\alpha + \beta \epsilon_i}$$

en donde $\delta = +1$ para la estadística de Bose; $\delta = -1$ para Fermi-Dirac, y $\delta = 0$ para Maxwell-Boltzmann.

Obsérvese que cuando $g_i \gg N_i$ (estados diluidos), las estadísticas de Bose y de Einstein se confunden con la de Maxwell. Esto es lo que ocurre para valores de ϵ_i suficientemente grandes. En general, para valores altos de la temperatura o bajas presiones (gases ideales) el número de estados propios, g_i , es grande comparado con el número de elementos N_i , de tal modo que $g_i/N_i \gg 1$ y la ley de distribución de Maxwell es válida para describir su comportamiento.

La estadística clásica es el límite de aplicación de las estadísticas cuánticas al tratar un número pequeño de moléculas, ya que al distribuir

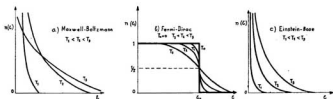


Fig. 29.3.—Variación del índice de ocupación con la energía. a) Maxwell-Boltzmann; b) Fermi-Dirac; c) Bose-Einstein.

éstas en un número grande de celdas la probabilidad de encontrar dos moléculas en la misma celda es despreciable y las diferencias con las estadísticas de Fermi o de Bose desaparecen. Basta considerar que $g_i \gg N_i$ para que las ecuaciones [29.19] y [29.20] se confundan con la [29.21].

El cociente $N_i/g_i = n(\epsilon_i)$ se denomina índice de ocupación de un compartimiento de energía ϵ_i . Representa el número medio de partículas por compartimiento a dicha energía, resultando ser independiente de la distribución detallada de los compartimientos como una función de ϵ . Las analogías y diferencias de las tres leyes de distribución pueden ilustrarse gráficamente representando el índice de ocupación en función de la energía para distintas temperaturas y diversos valores de α (fig. 29.3).

Para la distribución de Maxwell-Boltzmann el índice de ocupación es una función exponencial pura a todas las temperaturas y valores de α . En la estadística de Fermi-Dirac el índice nunca excede de la unidad. A muy bajas temperaturas, $n(\epsilon) = 1$ para energías inferiores al llamado nivel o energía de Fermi, $\epsilon_0 = -\alpha/kT$ y $n(\epsilon) = 0$ para energías superiores a ϵ_0 . A mayores temperaturas $n(\epsilon)$ pasa de 1 a 0 cada vez menos bruscamente y a temperaturas suficientemente altas y bajas densidades recuerda la distribución de Maxwell-Boltzmann. En la estadística de Bose aplicada a

un gas de fotones $\alpha = 0$. Para niveles de baja energía $n(\epsilon)$ es mayor que en la estadística de Maxwell. Para energías grandes se aproxima al valor de dicha estadística.

29.7. Ley de distribución de velocidades.—La estadística cuántica de Maxwell-Boltzmann nos permite deducir de nuevo la ley de distribución de velocidades moleculares. En efecto, la ecuación [29.21], teniendo en cuenta el valor de β , puede escribirse en la forma:

$$N_i = g_i \gamma e^{-\epsilon_i/kT} \quad [29.22]$$

en donde $\gamma = e^{-\beta}$, factor que puede determinarse expresando que el número total de partículas es igual a N . El peso estadístico g_i (véase sección 29.2) es para un gas monoatómico:

$$g_i = \frac{\Delta\tau}{h^3} = \frac{dx dy dz dp_x dp_y dp_z}{h^3} = \frac{m^3}{h^3} dx dy dz dv_x dv_y dv_z \quad [29.23]$$

en donde $\Delta\tau$ es el elemento de volumen en el espacio fásico de coordenadas espaciales y cantidades de movimiento y m la masa de una molécula.

Sustituyendo este valor de g_i en [29.22], haciendo $\epsilon_i = mv^2/2 = m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/2$ e integrando para los valores de las variables x, y, z , resulta:

$$d^3N = \gamma \frac{m^3 V}{h^3} e^{-mv^2/2kT} dv_x dv_y dv_z \quad [29.24]$$

o sea:

$$N = \gamma \frac{m^3 V}{h^3} \iiint e^{-m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/2kT} dv_x dv_y dv_z$$

Cada una de las integrales de la ecuación anterior (véase tabla 24.1), teniendo en cuenta que los límites abarcan de $-\infty$ a $+\infty$, vale $(2\pi kT/m)^{1/2}$. Por tanto:

$$N = \gamma \frac{m^3 V}{h^3} \left(\frac{2\pi kT}{m} \right)^{3/2} = \gamma \frac{V}{h^3} (2\pi kT)^{3/2} \quad [29.25]$$

es decir:

$$\gamma = \frac{Nh^3}{V} (2\pi kT)^{-3/2}$$

que nos permite, al sustituir en [29.24], obtener de nuevo la ley de distribución de Maxwell-Boltzmann (ecuación [24.31]):

$$d^3N = N \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-mv^2/2kT} dv_x dv_y dv_z$$

29.8. Las funciones termodinámicas según la estadística cuántica de Maxwell-Boltzmann.—De la fórmula [29.16] resulta:

$$S = k \ln W = \sum k [N_i \ln g_i - N_i \ln N_i + N_i] \quad [29.26]$$

y de la [29.21]:

$$\ln g_i = \ln N_i + \left(\alpha + \frac{\epsilon_i}{kT} \right)$$

Por tanto, sustituyendo en [29.26] tenemos:

$$S = \sum k N_i \left(\alpha + \frac{\epsilon_i}{kT} + 1 \right) \quad [29.27]$$

Llamando $U = \sum N_i \epsilon_i$ y recordando que $\alpha = \ln (Z/N)$ resulta:

$$S = \frac{U}{T} + kN \left(\ln \frac{Z}{N} + 1 \right) \quad [29.28]$$

Teniendo en cuenta [27.1], fórmula de la estadística clásica que es válida igualmente en las condiciones cuánticas (con el valor apropiado de Z), resulta:

$$S = kN \left[\ln \frac{Z}{N} + T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V + 1 \right] \quad [29.29]$$

De la ecuación [29.28] resulta:

$$TS = U + kNT \ln (Z/N) + kNT$$

y teniendo en cuenta que el potencial de Gibbs vale para un gas perfecto:

$$G = U - TS + pV = U - TS + kNT$$

resulta:

$$G = -kNT \ln (Z/N) \quad [29.30]$$

y recordando que $S = -(\partial G / \partial T)_p$, resulta otra expresión para S :

$$S = kN \left[\ln \frac{Z}{N} + T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_p \right] \quad [29.31]$$

En cuanto a la energía libre, F , puede deducirse de la fórmula:

$$F = U - TS = G - kNT$$

es decir:

$$F = -kNT \left[\ln (Z/N) + 1 \right] \quad [29.32]$$

y la entalpía:

$$H = U + pV = U + kNT = G + TS$$

o sea, teniendo en cuenta [29.30] y [29.31]:

$$H = kNT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_p \quad [29.33]$$

El calor específico a presión constante de un gas perfecto será:

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \frac{\partial}{\partial T} \left[kNT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_p \right]$$

29.9. Descomposición de la función de partición en factores.—La energía total de una molécula puede descomponerse en dos partes: la energía de traslación, ϵ_t , que sólo depende del movimiento del centro de gravedad, y las energías restantes, ϵ_{int} , que dependen de los grados de libertad «internos» de la molécula:

$$\epsilon_{total} = \epsilon_t + \epsilon_{int}$$

El peso estadístico g_i representa el número de funciones propias del sistema o número de configuraciones distintas posibles de una molécula en el mismo nivel de energía. Será, por tanto, igual al producto de los números de funciones propias correspondientes a las dos formas de energía ϵ_t y ϵ_{int} : $g_i = g_t \cdot g_{int}$. Sustituyendo estos valores en la función de partición [29.17] resulta:

$$Z = \sum g_i e^{-\epsilon_i/kT} = \sum g_t e^{-\epsilon_t/kT} \cdot g_{int} e^{-\epsilon_{int}/kT}$$

y como ϵ_t es independiente de ϵ_{int} , se tiene:

$$Z = \left(\sum g_t e^{-\epsilon_t/kT} \right) \left(\sum g_{int} e^{-\epsilon_{int}/kT} \right) = Z_t \cdot Z_{int}$$

siendo Z_t la función de partición de traslación y Z_{int} la función de partición interna.

Si descomponemos la energía interna en la suma:

$$\epsilon_{interna} = \epsilon_{rotacion} + \epsilon_{vibracion} + \epsilon_{electronicas} + \epsilon_{nuclear}$$

tendríamos definitivamente:

$$Z_{int} = Z_r Z_v Z_e Z_n$$

Por ser la de mayor interés estudiamos a continuación la función de partición de traslación.

29.10. Función de partición para la energía de traslación.—Supongamos un gas monoatómico en un recinto rectangular de dimensiones a , b y c y volumen $V = abc$ y admitamos que las moléculas carecen de todos los

grados de libertad excepto los de traslación. La función de partición se puede factorizar en tres funciones atendiendo al movimiento de las partículas según los tres ejes:

$$Z_1 = Z_1(x) Z_1(y) Z_1(z)$$

Para ello hemos de tener en cuenta que la mecánica ondulatoria da para los niveles energéticos de traslación de una molécula en las condiciones expuestas el valor:

$$\epsilon_1 = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_1^2}{a^2} + \frac{n_2^2}{b^2} + \frac{n_3^2}{c^2} \right) \quad [29.34]$$

siendo $g_1 = 1$ para cada nivel (no hay degeneración), $h =$ constante de Planck, $m =$ masa de la molécula y n_1, n_2, n_3 los números cuánticos de valor $0, 1, 2, \dots$

Sustituyendo este valor de ϵ_1 en la ecuación [29.17] resulta:

$$Z_1 = \sum_0^{\infty} \exp\left(-\frac{n_1^2 h^2}{8ma^2 kT}\right) \sum_0^{\infty} \exp\left(-\frac{n_2^2 h^2}{8mb^2 kT}\right) \sum_0^{\infty} \exp\left(-\frac{n_3^2 h^2}{8mc^2 kT}\right) \quad [29.35]$$

Los cocientes $h^2/8ma^2 kT$, $h^2/8mb^2 kT$, $h^2/8mc^2 kT$ son, en general, números muy pequeños. Veamos, por ejemplo, cuánto valen en el caso más desfavorable de una molécula de hidrógeno en un recinto cúbico de arista $0'001$ mm. y una temperatura de $0'001^\circ$ K. Sustituyendo estos datos y los valores conocidos de h y k resulta:

$$\frac{h^2}{8ma^2 kT} = \frac{(6'62 \cdot 10^{-34})^2}{8 \cdot (1'67 \cdot 10^{-27}) \cdot (10^{-3})^2 \cdot 1'38 \cdot 10^{-23} \cdot 10^{-3}} = 2'36 \cdot 10^{-4}$$

valor despreciable frente a la unidad. Por tanto, al dar valores enteros sucesivos a n_1, n_2, n_3 , la diferencia entre dos niveles energéticos sucesivos será muy pequeña y podemos sustituir los sumatorios de [29.35] por integrales del tipo:

$$I_\alpha = \int_0^{\infty} e^{-\alpha n^2} dn$$

siendo $\alpha = h^2/8ma^2 kT$, y cuya solución es $1/2 (\pi/\alpha)^{1/2}$ (tabla 24.1). Por consiguiente:

$$I_\alpha = (2\pi m k T)^{1/2} a/h$$

y sustituyendo expresiones análogas en [29.35] resulta definitivamente:

$$Z_1 = \frac{(2\pi m k T)^{3/2}}{h^3} abc = \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} V \quad [29.36]$$

ecuación que ya obtuvimos en la sección 26.7 por un razonamiento distinto. El resultado es igualmente válido aunque el recinto no sea rectangular.

En general, la función de partición asociada a un movimiento de traslación es de la forma $Z = AT^{3/2}$, siendo A una constante de proporcionali-

dad y f el número de grados de libertad de la partícula. Así, el valor límite de la energía cinética sería:

$$U = kNT^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} = kNT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln T^{f/2} = kNT^2 \frac{f}{2} \frac{1}{T}$$

y por tanto:

$$\frac{U}{N} = \bar{\epsilon} = \frac{f}{2} kT$$

o sea $kT/2$ por grado de libertad, de acuerdo con el principio de equipartición.

29.11. Ecuación de Sackur-Tetrode.—Según vimos en la sección 29.8, la entropía traslacional de un gas venía dada por la ecuación:

$$S_t = kN \left[\ln \frac{Z}{N} + T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V + 1 \right] \quad [29.37]$$

Tomando logaritmos en [29.36] y derivando, resulta:

$$\ln Z_t = \frac{3}{2} \ln \frac{2\pi mk}{h^2} + \frac{3}{2} \ln T + \ln V$$

$$\left(\frac{\partial \ln Z_t}{\partial T} \right)_V = 3/2T$$

Sustituyendo este valor y el de Z [29.36] en [29.37] resulta para un mol gaseoso, teniendo en cuenta que $kN = kN_A = R$ y $V = kNT/p$:

$$S_t = R \ln \left[\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^2} \frac{kT}{p} \right] + \frac{5}{2} R \quad [29.38]$$

que es la llamada *ecuación de Sackur-Tetrode*.

Separando las constantes R , π , k y h de las m , p y T , que son las propiedades características del gas, resulta:

$$S_t = R \left[\frac{3}{2} \ln m + \frac{5}{2} \ln T - \ln p + \ln \left(\frac{2\pi k}{h^2} \right)^{3/2} k + \frac{5}{2} \right] \quad [29.39]$$

Sustituyendo las constantes por sus valores y transformando las unidades de modo que la presión venga dada en atmósferas, resulta:

$$S_t = 6'864 \log m + 11'439 \log T - 4'576 \log p - 2'314 \text{ cal/grad mol}$$

ecuación que nos permite calcular explícitamente la entropía absoluta de un gas ideal monoatómico conocida la masa de la molécula m , la tempe-

ratura T y la presión p . La termodinámica por sí sola no había podido resolver este problema.

Es obvio que no es permisible extrapolar para $T = 0$, ya que el estado de gas ideal no existe en esas condiciones. No hay, por tanto, contradicción con el tercer principio.

La ecuación [29.39] puede también escribirse en la forma:

$$S_i = R \left[\frac{5}{2} \ln T - \ln p + i \right] \quad [29.40]$$

en donde:

$$i = \frac{5}{2} \ln k + \frac{3}{2} \ln \frac{2\pi m}{h^3} + \frac{5}{2} \quad [29.41]$$

es la constante química del gas que, como puede comprobarse, coincide con el valor definido en la sección 20.6, pero que sólo la mecánica estadística cuántica permite calcular.

29.12. Aplicaciones de la estadística de Bose: radiación térmica y ley de Planck.—Según la hipótesis de Planck la radiación electromagnética puede considerarse como un conjunto de partículas individuales o *fotones* caracterizados por su frecuencia ν , energía $\epsilon = h\nu$ y cantidad de movimiento $p = h\nu/c$. Su masa en movimiento, m , puede definirse a partir de la energía relativista $\epsilon = mc^2$ y su masa en reposo es nula. Otra circunstancia importante es que su número queda indeterminado, ya que pueden ser emitidos (por ejemplo, por efecto fotoeléctrico) o absorbidos por la materia. Por ello, al admitir que un gas de fotones sigue la estadística de Bose-Einstein, no aceptamos la condición $N = \sum N_i = \text{constante}$, lo que equivale a admitir que en la ley de distribución el multiplicador de Lagrange, α , no interviene en el razonamiento ($\alpha = 0$), y por tanto:

$$N_i = \frac{g_i}{\exp(\epsilon_i/kT) - 1}$$

Esta ecuación puede escribirse en la forma diferencial:

$$dN = \frac{dg}{\exp(h\nu/kT) - 1} \quad [29.42]$$

siendo dN el número de fotones de frecuencia comprendida entre ν y $\nu + d\nu$ presentes en el equilibrio en los dg estados cuánticos.

Para calcular dg consideraremos la naturaleza ondulatoria de la radiación. Supongamos una cavidad de radiación de forma cúbica de arista l en equilibrio térmico. El número de estados cuánticos elementales dg en el intervalo ν , $\nu + d\nu$ para un fotón en este recinto será igual al número de modos independientes de vibración electromagnética que pueden sub-

sistir en dicho recinto. En la cavidad se propagan radiaciones de diferentes longitudes de onda, que cuando inciden normalmente sobre las paredes (fig. 29.4, a) originan ondas estacionarias si la longitud de onda de la radiación cumple la condición:

$$l = n \frac{\lambda}{2}$$

siendo n un número entero, no nulo. Si la onda plana es oblicua a la pared, formando un ángulo θ con la normal (fig. 29.4, b), la diferencia de caminos en el punto A entre la onda incidente y la reflejada vale:

$$CB + BA = BA \cos(2\theta) + BA = BA (\cos 2\theta + 1)$$

y teniendo en cuenta que $BA = x/\cos \theta$, resulta:

$$CB + BA = \frac{x}{\cos \theta} (2 \cos^2 \theta - 1 + 1) = 2x \cos \theta$$

en donde x es la distancia de A a la superficie reflectora. Si A está en un

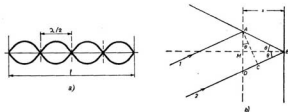


Fig. 29.4.—a) Onda estacionaria formada por incidencia normal; b) incidencia oblicua

plano nodal esta diferencia de caminos debe ser su número par múltiplo de $\lambda/2$ (ya que hay inversión de fase en la pared), o sea:

$$2x \cos \theta = 2k \frac{\lambda}{2} = k\lambda$$

La distancia entre dos planos nodales sucesivos será $\lambda/2 \cos \theta$, y la distancia del primer plano nodal a la pared, $\lambda/2 \cos \theta$. Por consiguiente, la condición de ondas estacionarias con incidencia oblicua será:

$$n \frac{\lambda}{2 \cos \theta} = l$$

siendo n el número de planos nodales existentes paralelos a la pared.

Por tanto, si tenemos una onda plana cuyos rayos forman con las normales a los tres pares de caras del cubo ángulos θ_1 , θ_2 y θ_3 , y existen n_1 , n_2 ,

n_1 planos nodales paralelos, respectivamente, al primero, segundo y tercer par de caras, resulta:

$$n_1 \frac{\lambda}{2} = l \cos \theta_1 \quad ; \quad n_2 \frac{\lambda}{2} = l \cos \theta_2 \quad ; \quad n_3 \frac{\lambda}{2} = l \cos \theta_3$$

Elevando al cuadrado estas tres expresiones y sumando:

$$\frac{\lambda}{2} \sqrt{n_1^2 + n_2^2 + n_3^2} = l$$

Debe considerarse que n_1 , n_2 y n_3 son números enteros y que a cada terna de valores corresponde un sistema de ondas estacionarias de longitud de onda λ . Si la velocidad de las ondas es c , sustituyendo $\lambda = c/v$ resulta:

$$v = \frac{c}{2l} \sqrt{n_1^2 + n_2^2 + n_3^2} \quad [29.43]$$

Calculemos a continuación el número de sistemas de ondas estacionarias de frecuencias comprendidas entre los límites v y $v + dv$. Para ello tendremos que calcular el número de todas las combinaciones posibles de n_1 , n_2 y n_3 que cumplan la condición:

$$v < \frac{c}{2l} \sqrt{n_1^2 + n_2^2 + n_3^2} < v + dv$$

Para determinar este número consideraremos un «espacio n » con los valores de n_1 , n_2 y n_3 como coordenadas rectangulares.

Cada uno de los nodos de la red cúbica tridimensional así formada representa un sistema de ondas estacionarias de frecuencia v definida por [29.43]. Todos los puntos correspondientes al mismo valor de v estarán situados sobre una esfera de radio:

$$r = \frac{2lv}{c}$$

de la cual sólo interesa el primer octante (valores enteros de n_1 , n_2 y n_3). (En la figura 29.5 se sugiere esta situación en un sistema bidimensional.)

El número de puntos reticulares entre el octante de radio r y el octante de radio

$$r + dr = \frac{2l(v + dv)}{c}$$

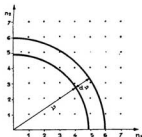


Fig. 29.5.—Red bidimensional formada con los valores de n_1 y n_2 en coordenadas rectangulares.

es igual al volumen comprendido entre ambos, ya que en la escala elegida el punto $n_1 = 1, n_2 = 1, n_3 = 1$ define un cubo de volumen unidad que tiene por vértices opuestos el origen y el punto $(1, 1, 1)$, y por pertenecer a cada punto a 8 cubos hay por término medio un punto por cubo. El volumen de dicho estrato esférico será:

$$\frac{1}{8} 4\pi r^2 dr = \frac{4\pi V v^2}{c^3} dv = \frac{4\pi V v^2}{c^3} dv \quad [29.44]$$

que representará, por tanto, el número de vibraciones independientes para ondas de frecuencias comprendidas entre v y $v + dv$. Aunque este resultado ha sido obtenido para un recinto cúbico, se obtiene la misma expresión para cualquier volumen V .

La ecuación [29.44] no coincide exactamente con $g(dv)$, pues la dirección de propagación, tal como la hemos representado en la figura 29.4, b), no basta para determinar una onda de frecuencia v , debido al fenómeno de polarización. Toda dirección de propagación de una onda radiante está constituida por dos ondas independientes polarizadas en planos perpendiculares uno con respecto al otro y la expresión [29.44] se aplica a cada uno de ellos. Por tanto, el número de modos independientes de vibración para la radiación de frecuencias comprendidas entre v y $v + dv$ será:

$$dg = \frac{8\pi V v^2 dv}{c^3} \quad [29.45]$$

y sustituyendo este valor en [29.42] resulta que el número de fotones existentes en el recinto V y temperatura T es:

$$dN = \frac{8\pi V v^2 dv}{c^3 [\exp(hv/kT) - 1]}$$

y como la energía de cada uno de ellos es $h\nu$, la energía total por unidad de volumen o densidad de energía en el intervalo de frecuencia dv es:

$$\frac{h\nu dN}{V dv} = u_\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3 [\exp(h\nu/kT) - 1]} \quad [29.46]$$

o fórmula de radiación de Planck. Como esta fórmula se ajusta rigurosamente a los hechos experimentales, deducimos *a posteriori* que los fotones obedecen la estadística de Bose-Einstein.

Obsérvese que multiplicando [29.45] por la energía clásica kT que corresponde a cada onda según el principio de equipartición se obtiene la ecuación de Rayleigh [28.40].

De la comparación de las ecuaciones [29.45] y [29.46] se deduce también que la energía media de un grado de libertad para una radiación de frecuencia ν es:

$$\bar{\epsilon} = \frac{u_\nu d\nu}{dg} = \frac{h\nu}{\exp(h\nu/kT) - 1} \quad [29.47]$$

valor que ya fue utilizado en la sección 27.5 para interpretar el calor específico de los sólidos. Para el caso en que ν/T sea muy pequeño:

$$e^{h\nu/kT} \simeq 1 + (h\nu/kT)$$

y la ecuación anterior se reduce a: $\bar{\epsilon} = kT$, de acuerdo con el principio de equipartición de la energía.

De igual modo en estas condiciones la fórmula de Planck se convierte en (*):

$$u_\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \cdot \frac{kT}{h\nu} = \frac{8\pi}{c^3} \nu^2 kT$$

que es la fórmula de Rayleigh-Jeans (fórmula [28.40]).

Recordando que (sec. 28.6) entre la densidad de energía, u , y la intensidad específica de radiación existe la relación:

$$u_\nu = 4\pi J_\nu/c$$

resulta de la [29.46]:

$$J_\nu = \frac{2h\nu^3}{c^2 [\exp(h\nu/kT) - 1]} \quad [29.48]$$

A veces es conveniente expresar la fórmula de Planck en función de la longitud de onda. Teniendo en cuenta que:

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad ; \quad d\nu = -\frac{c}{\lambda^2} d\lambda \quad ; \quad u_\lambda d\lambda = u_\nu d\nu \quad ; \quad J_\lambda d\lambda = J_\nu d\nu$$

resulta en valor absoluto:

$$u_\lambda = \frac{8\pi hc}{\lambda^5 [\exp(hc/\lambda kT) - 1]} \quad [29.49]$$

$$J_\lambda = \frac{2hc^2}{\lambda^5 [\exp(hc/\lambda kT) - 1]} \quad [29.50]$$

(*) Realmente para pasar de la fórmula de Planck a la de Rayleigh-Jeans basta aplicar el principio de correspondencia de la mecánica cuántica, es decir, hacer $h \rightarrow 0$.

Haciendo $C_1 = 2hc^2 = 3'740 \cdot 10^{-16}$ y $C_2 = hc/k = 1'438 \cdot 10^{-2}$ en unidades Giorgi, resulta:

$$J_\lambda = \frac{C_1}{\lambda^5} \frac{1}{\exp(C_2/\lambda T) - 1}$$

tal como habíamos enunciado la fórmula de Planck en la sección 28.12.

Para grandes valores de v/T (valores pequeños de λT) la fórmula de Planck [29.46] queda reducida a:

$$u_\lambda = \frac{8\pi h v^3}{c^3} e^{-h\nu/kT}$$

que es la *fórmula de Wien* (fórmula [28.44]).

Se puede comprobar que la ley de Stefan-Boltzmann (fórmula [28.23]) está implícitamente contenida en la fórmula de Planck. En efecto, ésta puede escribirse, en función de λ , en la forma:

$$u_\lambda = \lambda^{-5} f(\lambda T)$$

y recordando que $u = \int_0^\infty u_\lambda d\lambda$, resulta:

$$u = \int_0^\infty \lambda^{-5} f(\lambda T) d\lambda$$

Haciendo $\lambda T = x$, $d\lambda = dx/T$, resulta:

$$u = \int_0^\infty \left(\frac{T}{x}\right)^5 \frac{1}{T} f(x) dx = T^4 \int_0^\infty x^{-5} f(x) dx$$

Admitiendo que la integral que figura en la expresión anterior tiene un valor finito, resulta la proporcionalidad entre u y T^4 que expresa la ley de Stefan-Boltzmann.

Por último, la ley del desplazamiento de Wien puede deducirse también de la fórmula de Planck, derivando la [29.49] con respecto a λ a temperatura constante e igualando a cero para imponer la condición del máximo. Haciendo $x = hc/k\lambda T$, resulta:

$$e^x (x - 5) + 5 = 0$$

ecuación que resuelta, bien por un método gráfico o por un desarrollo en serie, da:

$$x_m = 4'9651 = \text{constante}$$

y por tanto:

$$\lambda_{\text{m}} T = \frac{hc}{4'9651 k} = 2'8971 \cdot 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{grado}$$

de acuerdo con el valor deducido en la sección 28.11.

29.13. Aplicaciones de la estadística de Fermi: el gas de electrones.— En un metal la concentración de los electrones de conducción es unas 10.000 veces superior a la de las moléculas de un gas en condiciones normales de presión y temperatura. En esas condiciones la estadística clásica no es aplicable y hay que recurrir a la estadística de Fermi-Dirac para explicar el comportamiento del gas de electrones.

Recordemos que la función de distribución de esta estadística era:

$$N_i = \frac{g_i}{e^{\alpha} + e^{\epsilon_i/kT} + 1} \quad [29.51]$$

la cual fue deducida considerando que para los fermiones el índice de ocupación de una celda del espacio de las fases sólo puede tomar los valores 0 y 1. En el caso de fuertes densidades electrónicas admitiremos que las celdas de baja energía están totalmente ocupadas, y, por razones que justificaremos posteriormente, daremos al parámetro α el valor $-\epsilon_F/kT$, siendo ϵ_F una función de la temperatura con dimensiones de energía. Su cálculo es, en general, largo y complicado, pero fue realizado por Sommerfeld para el caso del gas electrónico, resultando que para $\epsilon_F \gg kT$:

$$\epsilon_F = \epsilon_0 \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\epsilon_0} \right)^2 + \frac{\pi^4}{720} \left(\frac{kT}{\epsilon_0} \right)^4 + \dots \right]$$

siendo ϵ_0 el llamado *nivel de Fermi* o valor de la energía ϵ_F a 0° K que ya definimos en la sección 29.6.

Sustituyendo el valor de α en [29.51] resulta:

$$N_i = \frac{g_i}{\exp [(\epsilon_i - \epsilon_F)/kT] + 1} \quad [29.52]$$

Obsérvese que cuando $T \rightarrow 0$, $\epsilon_F \rightarrow \epsilon_0$ y el índice de ocupación N_i/g_i es igual a la unidad si $\epsilon_i < \epsilon_0$ (la exponencial tiende a cero) e igual a cero si $\epsilon_i > \epsilon_0$ (la exponencial tiende a infinito). Esto significa que para $T = 0^\circ \text{K}$ todos los niveles de energía ϵ_i menor que ϵ_0 están ocupados y los de energía superior están vacíos. Cuando T crece cierto número de electrones de energía inferior a ϵ_0 comienzan a ocupar niveles de energía superior a ϵ_0 . El nivel de Fermi ϵ_0 representa, por tanto, la energía máxima de los electrones en el cero absoluto.

En la figura 29.3, b), representamos el valor del índice de ocupación $n(\epsilon) = N_i/g_i$, en función de la energía. A muy bajas temperaturas $N_i/g_i = 1$ si $\epsilon_i < \epsilon_0$ y $N_i/g_i = 0$ para $\epsilon_i > \epsilon_0$. A mayores temperaturas

N_i/g_i pasa de 1 a 0 cada vez menos bruscamente (la curva de distribución se redondea) y a temperaturas suficientemente altas y bajas densidades recuerda la distribución de Maxwell-Boltzmann.

La altura del nivel de Fermi ϵ_0 puede calcularse del modo siguiente. El número de estados energéticos g_0 (o número de celdas de extensión en fase) de energía inferior a ϵ_0 vale para un gas tridimensional:

$$g_0 = \int_0^{\epsilon_0} \frac{dx dy dz dp_x dp_y dp_z}{h^3}$$

Como las seis coordenadas son independientes y $\iiint dx dy dz$ representa el volumen de la partícula será:

$$g_0 = \frac{V}{h^3} \iiint_0^{p_0} dp_x dp_y dp_z$$

siendo $p_0 = \sqrt{2 m \epsilon_0}$ la cantidad de movimiento asociada a la energía ϵ_0 de una partícula de masa m . Como $dp_x dp_y dp_z$ representa el elemento de volumen del hiperespacio relativo a las cantidades de movimiento, al integrar desde 0 a p_0 toma el valor del volumen de una esfera de radio p_0 o sea:

$$\frac{4}{3} \pi p_0^3 = \frac{4}{3} \pi (2 m \epsilon_0)^{3/2}$$

Por tanto:

$$g_0 = \frac{4}{3} \pi V \frac{(2 m \epsilon_0)^{3/2}}{h^3}$$

En el cero absoluto el espacio de cantidades de movimiento está poblado uniformemente por electrones dentro de una esfera de radio p_0 y no existen puntos físicos exteriormente a la misma. El número total de electrones N será igual a $2 g_0$, ya que a 0° K todos los estados cuánticos entre 0 y ϵ_0 están ocupados a razón de dos electrones de spins antiparalelos por cada estado cuántico. Por tanto:

$$N = \frac{8\pi V}{3} \frac{(2 m \epsilon_0)^{3/2}}{h^3}$$

y la altura del nivel de Fermi será:

$$\epsilon_0 = \frac{h^2}{8 m} \left(\frac{3 N}{\pi V} \right)^{2/3} = 5.84 \cdot 10^{-34} \left(\frac{N}{V} \right)^{2/3} \text{ joules}$$

independiente de la temperatura. Haciendo $\epsilon_0 = kT_0$, resulta:

$$T_0 = \frac{h^2}{8mk} \left(\frac{3N}{\pi V} \right)^{2/3} \quad [29.53]$$

llamada *temperatura de degeneración* o *temperatura eficaz de Fermi* y cuyo significado físico sería el de aquella temperatura kelvin a la que deberían estar sometidos los electrones para que su energía fuera ϵ_0 , admitiendo el cumplimiento del principio de equipartición.

Igualmente se define la *velocidad de agitación electrónica al nivel de Fermi* v_0 , a partir de la expresión:

$$mv_0^2/2 = \epsilon_0$$

En cuanto a la función de distribución energética de los electrones puede determinarse calculando el número de estados energéticos g_i , correspondientes a la zona esférica comprendida entre p_i y $p_i + dp$ y sustituyendo su valor en [29.51], del mismo modo que hemos visto anteriormente, resulta:

$$g_i = \frac{2V}{h^3} 4\pi p_i^2 dp$$

en donde se ha tenido en cuenta la degeneración de orden 2 de los electrones motivada por las dos posibilidades de orientación del *spin*.

Recordando que $p_i = \sqrt{2m\epsilon_i}$ y $dp = m d\epsilon_i / \sqrt{2m\epsilon_i}$, siendo ϵ_i la energía asociada a la cantidad de movimiento p_i , resulta:

$$g_i = \frac{8\pi V}{h^3} (2m^2)^{1/2} \epsilon_i^{1/2} d\epsilon_i = A \epsilon_i^{1/2} d\epsilon_i \quad [29.54]$$

en donde hemos llamado A a la expresión $8\pi V (2m^2)^{1/2} / h^3$.

Sustituyendo este valor de g_i en [29.51] resulta:

$$dN_i = \frac{A \epsilon_i^{1/2} d\epsilon_i}{\exp[(\epsilon_i - \epsilon_0)/kT] + 1} \quad [29.55]$$

función de distribución que viene representada en la figura 29.6. Para $T = 0^\circ \text{K}$ esta ecuación se reduce a cero si $\epsilon_i > \epsilon_0$; pero si $\epsilon_i < \epsilon_0$ sólo se reduce a cero el término exponencial y la curva crece de un modo continuo desde $\epsilon_i = 0$ hasta $\epsilon_i = \epsilon_0$. A temperaturas más elevadas los vértices de la curva se redondean como indican las líneas punteadas de la figura. La energía media de los electrones apenas cambia, lo cual equivale a decir que el gas electrónico no contribuye en el calor específico de la estructura.

Naturalmente, teniendo en cuenta que en el cero absoluto:

$$N = \sum_0^{\epsilon_0} dN_i$$

resulta aproximando el sumatorio por una integral:

$$N = A \int_0^{\epsilon_0} \epsilon_i^{1/2} d\epsilon_i = \frac{2}{3} A \epsilon_0^{3/2}$$

que coincide con el obtenido anteriormente.

La estadística de Fermi-Dirac resuelve definitivamente la aparente paradoja de la contribución de los electrones en el calor específico de un metal. El calor específico de un sólido cristalino es $3R$ cal/mol $^{\circ}K$; pero en un metal en el que existe un electrón libre por átomo, éste debería contribuir, igual que un gas monoatómico, en la cantidad de $3R/2$ cal/mol $^{\circ}K$. El que no ocurra esto indica que el gas electrónico no está en equilibrio térmico con el gas que le contiene. En el cero absoluto la energía media de los electrones es, según [29.55] y [29.56]:

$$\bar{\epsilon}_0 = \frac{\int_0^{\epsilon_0} \epsilon dN}{N} = \frac{A \int_0^{\epsilon_0} \epsilon^{3/2} d\epsilon}{2 A \epsilon_0^{3/2} / 3} = \frac{3}{5} \epsilon_0$$

es decir, resulta ser $3/5$ de la energía de Fermi, mientras que, según la estadística de Maxwell-Boltzmann, la energía cinética media de las moléculas de un gas es $3kT/2$, y por tanto, nula en el cero absoluto. Para que la energía cinética media de un gas monoatómico fuera $3\epsilon_0/5$, su temperatura T^* debería cumplir la condición:

$$\bar{\epsilon}_0 = 3kT^*/2 = 3\epsilon_0/5 \quad ; \quad T^* = 2\epsilon_0/5k$$

es decir, debería ser $2/5$ de la temperatura eficaz de Fermi. En el caso de la plata $\epsilon_0 = 5.5$ eV y, por tanto, $\bar{\epsilon}_0 = 3.3$ eV y $T^* = 27.800^{\circ}K$.

A la temperatura de $0^{\circ}K$ no existe, por tanto, el reposo absoluto. La energía cinética de los electrones en el $0^{\circ}K$ es muy superior a la de las moléculas de un gas ordinario, incluso a temperatura de miles de grados. Sin embargo, aunque la estadística de Fermi-Dirac atribuye una energía muy superior a los electrones que la de Maxwell-Boltzmann, la variación de energía con la temperatura, que es la que influye en el calor específico, es muy pequeña.

En efecto, Sommerfeld encontró que la energía media de un electrón a la temperatura T es:

$$\bar{\epsilon} = \frac{3}{5} \epsilon_0 \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\epsilon_0} \right)^2 - \frac{\pi^4}{16} \left(\frac{kT}{\epsilon_0} \right)^4 + \dots \right]$$

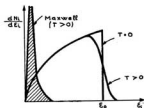


Fig. 29.6.—Distribución energética en la estadística de Fermi-Dirac.

Para N electrones la energía total es $U = N\bar{\epsilon}$ y el calor específico a volumen constante será despreciando los términos de $\bar{\epsilon}$ desde el tercero en adelante (la serie converge muy rápidamente por ser $kT \ll \epsilon_0$):

$$C_v = \frac{dU}{dT} = N \frac{3}{5} \epsilon_0 \frac{5\pi^2}{12} 2 \frac{kT}{\epsilon_0} \frac{k}{\epsilon_0} = N \frac{\pi^2 k^2}{2\epsilon_0} T$$

Para un mol $N = N_A$ y $kN_A = R$ y el calor molar:

$$C_v = \frac{\pi^2 k}{2\epsilon_0} RT$$

es decir, resulta proporcional a la temperatura, en contraste con el valor $3R/2$ que da la estadística clásica. En el caso de la plata:

$$C_v = 7.6 \cdot 10^{-3} RT$$

A 300° K, por ejemplo:

$$C_v = 2.28 \cdot 10^{-3} R$$

que nos demuestra claramente que la contribución de los electrones al calor específico de un metal es prácticamente despreciable.

Resulta interesante calcular la presión del gas electrónico a partir de la ecuación termodinámica:

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T$$

Como la entropía del gas electrónico es nula en el cero absoluto, pues todos los niveles están ocupados hasta ϵ_0 y esencialmente sólo es posible una configuración, resulta para N electrones:

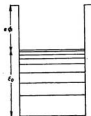


Fig. 29.7. — Pozo de potencial de los electrones en un metal.

$$F_0 = U_0 - TS_0 = U_0 = \frac{3}{5} N\epsilon_0 = \\ = N \frac{3 \hbar^2}{40 m} \left(\frac{3N}{\pi V} \right)^{2/3}$$

y por tanto:

$$p = \frac{N}{20 V} \frac{\hbar^2}{m} \left(\frac{3N}{\pi V} \right)^{2/3} \quad [29.56]$$

independiente de la temperatura.

Para el potasio, por ejemplo, esta ecuación supone una presión de 5.700 atm. a 0° K. Bajo la influencia de una fuerza de expansión tan enorme el gas electrónico debería escapar por sí mismo del metal que le contiene si no fuera porque las fuerzas de atracción de los iones positivos de la red

son del mismo orden y crean en el interior del metal un pozo de potencial (fig. 29.7) en el cual se encuentra el gas de electrones. En el caso de la plata la profundidad de este pozo es 9'5 eV. Los electrones más energéticos en la superficie de Fermi son de 5'5 eV y, por tanto, no podrán abandonar la superficie del metal si no se les comunica un complemento de energía del orden de 4 eV (potencial fotovoltaico o de extracción, $\phi\phi$).

EJERCICIOS

1. ¿Cuál es el número de complejiones correspondiente a tres partículas de energía ϵ_1 si el orden de degeneración es 4? Distingase según se trate de bosones o fermiones. (R., $W_B = 20$, $W_F = 4$.)
2. ¿Cuál sería el número de complejiones en estadística de Bose y en estadística de Fermi para dos partículas de energía ϵ_1 con $g_1 = 5$ estados cuánticos y 3 partículas de energía ϵ_2 con $g_2 = 4$ estados cuánticos? (R., $W_B = 300$, $W_F = 40$.)
3. ¿Cómo se modificaría la probabilidad termodinámica, según la estadística clásica, de un macroestado formado por tres partículas discernibles en una sola celda (las demás vacías) si a esta celda le correspondieron dos estados cuánticos distintos? ¿Y si fueran tres los estados cuánticos?
4. Calcular la temperatura eficaz de Fermi para el cobre sabiendo que su volumen molar es 7'2 cm³ y admitiendo que existe un electrón libre por cada dos átomos de cobre. (R., $T_F \approx 50.000^\circ$ K.)
5. Demuéstrase que para el tungsteno a 3000°K, ϵ_2 difiere de ϵ_1 en menos del uno por mil. Densidad, 19'3 g/cm³; masa atómica, 183'85 g/mol. Supóngase que el tungsteno posee dos electrones de conducción por átomo.
6. Calcúlese la presión del gas de electrones en la plata a 0° kelvin. Densidad, 10'5 g/cm³, y masa atómica, 107'87 g/mol.
7. Dedúzcase la ecuación de Richardson para la emisión termiónica:

$$J = AT^{1/2} \exp(-\phi/kT)$$

siendo A una constante, $\phi = \epsilon_2 - \epsilon_1$, ϵ_1 la energía cinética mínima (normal a la superficie) que debe tener un electrón para pasar la barrera de potencial. Supóngase que los electrones en el metal se comportan como un gas ideal monoatómico que obedece la estadística de Maxwell-Boltzmann. Representense J en función de ϕ/kT .

8. Calcúlese la energía total a muy baja temperatura de un sistema formado por N fermiones. (R. $U = 3N\epsilon_1/5$.)

9. Calcúlese la temperatura eficaz de Fermi de una estrella enana blanca formada por un gas degenerado de electrones de concentración 10^{26} elec/cm³. (R. $T_F = 3 \cdot 10^8$ k.)

10. Determinar la energía cinética media por nucleón en la materia nuclear, suponiendo que los protones y neutrones constituyen un gas degenerado de fermiones. (R. $\bar{\epsilon} = 16$ MeV.)

30

TERMOBINAMICA DE LOS PROCESOS IRREVERSIBLES

30.1. Introducción.— En los capítulos anteriores hemos ido viendo cómo la termodinámica puede considerarse como una fase particular de la mecánica estadística que tiene por objeto el estudio de las consecuencias de los tres principios fundamentales. La termodinámica ordinaria trata casi exclusivamente estados de equilibrio y transiciones de un estado de equilibrio a otro, y por ello, como algunos autores propugnan, su nombre más apropiado sería «termostática». En cambio, los tres principios fundamentales no contienen información suficiente para describir sistemas no equilibrados y procesos irreversibles, y en consecuencia, ha surgido una nueva rama de la termodinámica destinada a interpretarlos. Aunque no posea todavía el fundamento firme de la teoría de los procesos de equilibrio la *termodinámica de los procesos irreversibles* ha alcanzado un éxito considerable en las aplicaciones a procesos tales como los fenómenos de transporte, cinética química, fenómenos termoelectrónicos, termodifusión, etc.

En general, consideraremos como *procesos irreversibles* aquellos en los que la entropía de un sistema aislado crece de un modo progresivo, ya que, según el segundo principio, toda transformación reversible conserva la entropía y en toda evolución natural esta magnitud aumenta irremisiblemente.

30.2. Fuentes de entropía.— Consideremos un sistema constituido por dos partes, ambas encerradas dentro de un recinto adiabático y mantenidas a diferentes temperaturas, T_1 y T_2 . Supongamos la existencia de un flujo de calor de una parte a la otra. Si este flujo es lento y la temperatura de cada parte permanece uniforme, el proceso puede considerarse reversible desde el punto de vista de cada una de las partes, pero no ocurre lo mismo si se tiene en cuenta el sistema como conjunto. Las variaciones de entropía de las partes 1 y 2 son, respectivamente:

$$dS_1 = \Delta Q_1/T_1 \quad ; \quad dS_2 = \Delta Q_2/T_2$$

y como el sistema está adiabáticamente aislado:

$$\Delta Q = \Delta Q_1 + \Delta Q_2 = 0$$

La variación de entropía del sistema será:

$$dS = dS_1 + dS_2 = \Delta Q_1 \left[(1/T_1) - (1/T_2) \right] \quad [30.1]$$

De acuerdo con el segundo principio ha de ser $dS > 0$ para un sistema aislado adiabáticamente. Si $\Delta Q_1 > 0$ (el calor fluye hacia la parte 1) entonces $T_2 > T_1$, o sea el calor fluye del foco de mayor temperatura al de menor temperatura.

Consideremos ahora que el proceso tiene lugar de un modo continuo. Sea $\Delta \dot{S} = dS/d\tau$ la velocidad de crecimiento de la entropía y $\dot{Q} = \Delta Q/d\tau$ el flujo calorífico. De [30.1] resulta:

$$\Delta \dot{S} = \dot{Q}_1 \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \quad [30.2]$$

Este proceso puede interpretarse como consecuencia de la existencia de una *fuerza de entropía*. Si consideramos un caso límite en el cual las dos temperaturas difieran muy poco:

$$\Delta \dot{S} = \dot{Q} \frac{\Delta T}{T^2} \quad [30.3]$$

siendo $\Delta T = T_2 - T_1$ y T la temperatura media geométrica. Como el calor sólo puede fluir de los cuerpos calientes a los fríos, ΔQ será positivo si ΔT también lo es, y por tanto, la fuerza de entropía es siempre positiva.

La ecuación [30.3] expresa la velocidad de crecimiento de la entropía como producto de dos factores, que en la nomenclatura habitual se denominan, respectivamente, *fuerza y flujo*. La fuerza $\Delta T/T^2$ describe cuantitativamente la magnitud del desequilibrio (a mayor ΔT , mayor irreversibilidad), mientras que el flujo \dot{Q} asociado representa la tendencia a restablecer el equilibrio. La ecuación [30.3] puede también escribirse en la forma:

$$\Delta \dot{S} = \frac{\dot{Q}}{T} \frac{\Delta T}{T} = I_s \frac{\Delta T}{T} \quad [30.4]$$

en donde $I_s = \dot{Q}/T$ se denomina *flujo o corriente entrópica*. Con esta notación $\Delta T/T$ es la fuerza e I_s el flujo.

Otro ejemplo sencillo lo tenemos en el *efecto Joule*. Un flujo de cargas, es decir, una corriente eléctrica I , recorre un conductor cuando entre sus extremos existe una diferencia de potencial ΔE , y da lugar a un desprendimiento de calor. Supongamos que el conductor está en contacto con un termostato a temperatura T . La energía eléctrica desprendida por unidad de tiempo es $I\Delta E$, y el termostato experimenta un aumento de entropía que por unidad de tiempo es:

$$\Delta \dot{S} = I \frac{\Delta E}{T} \quad [30.5]$$

El conductor se comporta como una fuente de entropía, y lo mismo que en el ejemplo anterior, la velocidad de crecimiento de la entropía es igual al producto de los factores «fuerza», $\Delta E/T$, que describe el desequilibrio, y el «flujo», I , que tiende a restablecerlo.

Generalmente los flujos se perciben intuitivamente y tienen un simple significado físico, como en los ejemplos citados o en el caso del flujo de materia (número de moles o de gramos de sustancia por unidad de área y de tiempo en determinada dirección). A veces los flujos no poseen dirección en el espacio y son meramente magnitudes escalares por unidad de tiempo. Tal es, por ejemplo, el avance de una reacción química por unidad de tiempo. Otras veces poseen una dependencia más compleja con las coordenadas espaciales y requieren tratamientos con tensores de segundo orden. Tales son, por ejemplo, los flujos en los sistemas anisótropos, como es el caso del flujo calorífico en cristales.

En cambio, las fuerzas que intervienen en estos procesos no son generalmente las bien conocidas fuerzas de la mecánica newtoniana. Así, la fuerza conjugada al flujo de materia resulta ser el gradiente de su potencial químico (pág. 252) y la fuerza que rige el avance de una reacción química es su afinidad (pág. 166). En los ejemplos citados anteriormente es lógico que la fuerza que rige el flujo de entropía sea el salto de temperatura y que el flujo de electricidad venga condicionado por el gradiente del potencial eléctrico.

En la tabla 30.1 se incluyen algunos de los procesos de flujo más corrientes con sus flujos y fuerzas correspondientes. En la diagonal están situados los procesos primarios y en las casillas restantes los secundarios.

TABLA 30.1

FUERZAS	FLUJOS			
	TERMICO	ELECTRICO	DE FLUIDO	DE PARTICULAS
GRADIENTE DE TEMPERATURA	Conductividad térmica	Termoelectricidad	Termoósmosis	Termodifusión
GRADIENTE DE POTENCIAL	Piroelectricidad	Conductividad eléctrica	Electroósmosis	Electroforesis
GRADIENTE DE PRESION	Flujo térmico	Flujo de potencial	Flujo capilar	Filtración
GRADIENTE DE CONCENTRACION	Difusión térmica	Potencial de difusión	Osmosis	Difusión

30.3. Fenómenos irreversibles acoplados.—En cada uno de los ejemplos expuestos en la sección anterior la variación de entropía era debida a una sola causa (gradiente de temperaturas, diferencia de potencial), pero se puede imaginar la intervención simultánea de diferentes causas. Por ejemplo, si en un mismo conductor existen simultáneamente una corriente eléctrica y un flujo calorífico, las dos fuentes de entropía sumarán sus

efectos y la velocidad de crecimiento de la entropía, en virtud de [30.4] y [30.5], será:

$$\Delta \dot{S} = I_s \frac{\Delta T}{T} + I \frac{\Delta E}{T} \quad [30.6]$$

Estos fenómenos se llaman *procesos irreversibles acoplados*, y en cualquier caso la velocidad de crecimiento de la entropía puede escribirse en la forma:

$$\Delta \dot{S} = \sum_i J_i X_i \quad (i = 1, 2 \dots n) \quad [30.7]$$

En esta suma de términos las J_i representan los flujos que tienden a restablecer el equilibrio y las X_i representan las magnitudes de desplazamiento del equilibrio.

Es un hecho experimental descubierto por Onsager y justificado por los resultados, que en estos fenómenos irreversibles acoplados, en condiciones próximas al equilibrio, se cumple una relación lineal entre los flujos y las fuerzas termodinámicas que intervienen en los procesos:

$$J_i = \sum_k L_{ik} X_k \quad (i = 1, 2 \dots n) \quad [30.8]$$

lo que indica que cualquier flujo depende no sólo de su fuerza conjugada, sino también de las restantes fuerzas acopladas no conjugadas que operan en el sistema.

Si existen dos flujos J_1, J_2 provocados por dos fuerzas X_1, X_2 existirán dos relaciones en la forma:

$$\left. \begin{aligned} J_1 &= L_{11} X_1 + L_{12} X_2 \\ J_2 &= L_{21} X_1 + L_{22} X_2 \end{aligned} \right\} \quad [30.9]$$

En el ejemplo citado esto indica que el flujo entrópico I_s no sólo depende linealmente de la diferencia de temperaturas a través del coeficiente directo L_{11} , sino también de la diferencia de potencial a través del coeficiente acoplado L_{12} . La intensidad eléctrica I vendrá influida igualmente por ambas «fuerzas»:

$$\left. \begin{aligned} I_s &= L_{11} \frac{\Delta T}{T} + L_{12} \frac{\Delta E}{T} \\ I &= L_{21} \frac{\Delta T}{T} + L_{22} \frac{\Delta E}{T} \end{aligned} \right\} \quad [30.10]$$

Los coeficientes L_{ik} ($i, k = 1, 2 \dots n$) se denominan *coeficientes fenomenológicos*. A ellos pertenecen el coeficiente de conductividad calorífica y eléctrica, el coeficiente de difusión, etc. Una vez conocidos se tienen las leyes que describen los fenómenos irreversibles acoplados. Teniendo en cuenta [30.7] y [30.8] la velocidad de crecimiento de la entropía en estos procesos será:

$$\Delta \dot{S}_i = \sum_{\alpha} L_{i\alpha} \bar{X}_i X_{\alpha} \quad [30.11]$$

30.4. Relaciones recíprocas de Onsager.—El estudio general y sistemático de los fenómenos irreversibles acoplados está basado en dos memorias fundamentales publicadas por Onsager en el *Physical Review* (1931). El teorema fundamental de Onsager establece que *eligiendo apropiadamente los flujos J_i y las fuerzas X_k la matriz de los coeficientes fenomenológicos L_{ik} es simétrica*, es decir:

$$L_{ik} = L_{ki} \quad (i, k = 1, 2 \dots n) \quad [30.12]$$

identidades que se denominan *relaciones recíprocas de Onsager* y que juegan en la termodinámica de los procesos irreversibles el mismo papel que el segundo principio en la termodinámica de los procesos reversibles.

En el ejemplo que expresan las fórmulas [30.10] esto significa que los cuatro coeficientes L_{11} , L_{12} , L_{21} , L_{22} no son todos independientes, sino que entre ellos existe la relación $L_{12} = L_{21}$, es decir, la termodinámica requiere que la matriz.

$$\begin{vmatrix} L_{11} & L_{12} \\ L_{21} & L_{22} \end{vmatrix}$$

sea simétrica. Así se establece una relación de dependencia entre dos efectos cruzados: *el coeficiente que relaciona el flujo entrópico con la diferencia de potencial es el mismo que relaciona la intensidad eléctrica con el gradiente de temperaturas*.

Si existen tres fuerzas y tres flujos:

$$\left. \begin{aligned} J_1 &= L_{11} X_1 + L_{12} X_2 + L_{13} X_3 \\ J_2 &= L_{21} X_1 + L_{22} X_2 + L_{23} X_3 \\ J_3 &= L_{31} X_1 + L_{32} X_2 + L_{33} X_3 \end{aligned} \right\}$$

el teorema de Onsager exige que:

$$L_{12} = L_{21} \quad L_{13} = L_{31} \quad L_{23} = L_{32}$$

De este modo no sólo se reduce el número de coeficientes requeridos para la descripción de los procesos irreversibles, sino que también se obtienen una serie de relaciones físicas de gran importancia.

El teorema de Onsager puede demostrarse por medio de las ideas generales de la mecánica estadística, pero lo aceptaremos como un axioma o ley empírica de la naturaleza comprobada por la experiencia, del mismo modo que se aceptan en la termodinámica ordinaria los principios fundamentales.

Realmente, la simetría [30.12] fue sugerida por las experiencias de conducción de calor en cristales anisotrópicos al observar que el flujo calorífico, a lo largo de un eje de un cristal, venía acompañado de gradientes de tem-

peratura a lo largo de los otros ejes. Esta observación parecía indicar que el flujo de calor a lo largo del eje x debía estar relacionado no sólo con el gradiente de t a lo largo de dicho eje, sino también con los gradientes según los ejes y y z . Así, hace ya más de un siglo se propuso que para los cristales anisotrópicos la ley de Fourier debía generalizarse en la forma:

$$J_1 = L_{11} \frac{\partial T}{\partial x} + L_{12} \frac{\partial T}{\partial y} + L_{13} \frac{\partial T}{\partial z}$$

$$J_2 = L_{21} \frac{\partial T}{\partial x} + L_{22} \frac{\partial T}{\partial y} + L_{23} \frac{\partial T}{\partial z}$$

$$J_3 = L_{31} \frac{\partial T}{\partial x} + L_{32} \frac{\partial T}{\partial y} + L_{33} \frac{\partial T}{\partial z}$$

Las experiencias realizadas para determinar los coeficientes L_{ij} condujeron al sorprendente resultado que $L_{ij} = L_{ji}$ ($i, j = 1, 2, 3$). La teoría de Onsager generaliza esta relación de reciprocidad para todos los fenómenos acoplados, entre los cuales se encuentra, naturalmente, el fenómeno de conducción calorífica en los cristales.

30.5. Interacciones de calor y materia.—Supongamos un sistema introducido en un recinto que consta de dos vasijas conectadas por un capilar, un pequeño orificio o una membrana. Al establecer entre las dos vasijas una diferencia de temperatura la materia fluye de una a la otra, originándose una diferencia de presión. El cociente entre esta diferencia de presión y la diferencia de temperatura para un flujo nulo de materia se denomina *diferencia de presión termomolecular*. En el caso de una membrana el fenómeno se llama *termoósmosis*. Si la temperatura permanece constante, pero establecemos una determinada diferencia de presión, se observa un flujo calorífico que en primera aproximación es proporcional al flujo de materia. El coeficiente de proporcionalidad que relaciona la energía transmitida con la unidad de masa se denomina *energía de transmisión del efecto termomecánico*.

Para determinar la variación de entropía que tiene lugar en estos fenómenos supondremos que el sistema está adiabáticamente aislado. Sea V el volumen idéntico de cada una de las dos vasijas. En equilibrio termostático supongamos que las sustancias de cada vasija tienen igual energía interna, U , y la misma masa, m . Las variaciones ΔU y Δm en la vasija I corresponden a variaciones $-\Delta U$ y $-\Delta m$ en II. La variación de entropía en el sistema total se deduce desarrollando esta magnitud en serie de Taylor. Para la sustancia I:

$$\begin{aligned} \Delta S_I = & \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_m \Delta U + \left(\frac{\partial S}{\partial m} \right)_U \Delta m + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right)_m (\Delta U)^2 + \\ & + \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial m} \Delta U \Delta m + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial m^2} \right)_U (\Delta m)^2 \end{aligned}$$

y para la sustancia II:

$$\begin{aligned} \Delta S_{II} = & - \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_m \Delta U - \left(\frac{\partial S}{\partial m} \right)_U \Delta m + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right)_m (\Delta U)^2 + \\ & + \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial m} \Delta U \Delta m + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial m^2} \right)_U (\Delta m)^2 \end{aligned}$$

La variación de entropía $\Delta S = \Delta S_I + \Delta S_{II}$ del sistema total (con masa 2 m) será:

$$\Delta S = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right)_m (\Delta U)^2 + \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial m} \Delta U \Delta m + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial m^2} \right)_U (\Delta m)^2$$

y la velocidad de crecimiento de la entropía, despreciando las variaciones de tercer orden, será:

$$\begin{aligned} \Delta \dot{S} = \frac{d\Delta S}{d\tau} = \frac{d\Delta U}{d\tau} \left[\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right)_m \Delta U + \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial m} \Delta m \right] + \\ + \frac{d\Delta m}{d\tau} \left[\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U \partial m} \right) \Delta U + \left(\frac{\partial^2 S}{\partial m^2} \right)_U \Delta m \right] \end{aligned}$$

Llamando $\Delta \dot{U} = d\Delta U/d\tau$ y $\Delta \dot{m} = d\Delta m/d\tau$ resulta:

$$\Delta \dot{S} = (\Delta \dot{U}) \Delta \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_m + (\Delta \dot{m}) \Delta \left(\frac{\partial S}{\partial m} \right)_U$$

ecuación que obedece a la fórmula general [30.7]:

$$\Delta \dot{S} = \sum_i J_i X_i = J_U X_U + J_m X_m \quad [30.13]$$

en donde $J_U = \Delta \dot{U}$ es el flujo de energía, $J_m = \Delta \dot{m}$ es el flujo de materia y las correspondientes fuerzas son:

$$X_U = \Delta \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_m \quad X_m = \Delta \left(\frac{\partial S}{\partial m} \right)_U$$

Las relaciones fenomenológicas [30.8] serán:

$$\left. \begin{aligned} J_m &= L_{11} X_m + L_{12} X_U \\ J_U &= L_{21} X_m + L_{22} X_U \end{aligned} \right\} \quad [30.14]$$

y los coeficientes L_{12} y L_{21} cumplirán la relación recíproca de Onsager:

$$L_{12} = L_{21}$$

Veamos a continuación cuánto valen X_U y X_m . Por tratarse de un proceso a volumen constante, la ecuación [12.27] aplicada a la masa m nos da:

$$Tds = du - \mu dm$$

y por consiguiente:

$$X_U = \Delta \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_m = \Delta \left(\frac{1}{T} \right) = - \frac{\Delta T}{T^2} \quad [30.15]$$

$$X_m = \Delta \left(\frac{\partial S}{\partial m} \right)_U = - \Delta \left(\frac{\mu}{T} \right) = \frac{\mu \Delta T - T \Delta \mu}{T^2}$$

Como, por tratarse de un sistema de un solo componente, el potencial químico coincide con el potencial específico de Gibbs (véase sec. 12.8):

$$\mu = u + pv - Ts = h - Ts = g$$

será $\Delta \mu = \Delta g = v \Delta p - s \Delta T$, y por tanto:

$$X_m = \frac{(h - Ts) \Delta T - T v \Delta p + Ts \Delta T}{T^2} = \frac{h \Delta T}{T^2} - \frac{v \Delta p}{T} \quad [30.16]$$

Introduciendo los valores de X_U y X_m en las relaciones fenomenológicas [30.14] resulta:

$$J_m = - \frac{L_{11} v}{T} \Delta p + \frac{L_{21} h - L_{22}}{T^2} \Delta T \quad [30.17]$$

$$J_U = - \frac{L_{12} v}{T} \Delta p + \frac{L_{22} h - L_{21}}{T^2} \Delta T \quad [30.18]$$

Para interpretar el significado de los coeficientes consideremos los dos casos a que nos referíamos al iniciar esta sección. Si la temperatura permanece constante, $dT = 0$:

$$J_m = - \frac{L_{11} v}{T} \Delta p \quad ; \quad J_U = - \frac{L_{12} v}{T} \Delta p$$

es decir:

$$J_U = \frac{L_{21}}{L_{11}} J_m = U^* J_m \quad [30.19]$$

en donde hemos llamado U^* al cociente L_{21}/L_{11} , cuyas dimensiones y significado físico son las de la *energía transmitida por unidad de masa del efecto termomecánico (energía de transferencia)*.

El segundo caso especial importante es el denominado *estado estacionario* del sistema que corresponde al caso en que no hay transmisión de masa ($J_n = 0$), sino únicamente transmisión de energía. De [30.17] resulta:

$$\frac{L_{11} v}{T} \Delta p = \frac{L_{11} h - L_{12}}{T^2} \Delta T$$

o sea:

$$\boxed{\frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{h - (L_{12}/L_{11})}{vT}} \quad [30.20]$$

cociente que se denomina *diferencia de presión termomolecular*.

Teniendo en cuenta la relación de Onsager, $L_{12} = L_{21}$, la ecuación anterior toma la forma:

$$\boxed{\frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{h - U^*}{vT} = - \frac{Q^*}{vT}} \quad [30.21]$$

en donde $Q^* = U^* - h$ se denomina *calor de transferencia*. Esta ecuación es fundamental en la termodinámica de los procesos irreversibles.

30.6. Fenómenos termoeléctricos.—Los fenómenos termoeléctricos pueden definirse como efectos acoplados asociados a flujos simultáneos de calor y electricidad. Su número crece con la complejidad y grado de anisotropía del sistema. Limitaremos nuestra atención a un sistema isotrópico y analizaremos sólo tres efectos bien conocidos:

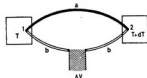


Fig. 30.1.—Par termoeléctrico

a) *Efecto Seebeck*. — Consideremos un circuito (fig. 30.1) formado por dos alambres distintos, *a* y *b*, con las soldaduras en contacto con dos fuentes de calor a las temperaturas T y $T + \Delta T$. Si en el conductor, *b*, se intercala un condensador (de capacidad calorífica despreciable), éste se

cargará a expensas de la corriente que circula por los conductores y se establecerá una diferencia de potencial ΔV . Admitiremos además que todo el circuito, a excepción de la soldadura caliente, está a la temperatura T .

La variación de entropía en el sistema total es simplemente la suma de los cambios de entropía en los focos y en el condensador. Para cada una de estas partes podemos aplicar la ecuación fundamental de la termodinámica $TdS = dU - Vdq$, en donde q es la carga eléctrica.

Supongamos que la cantidad de energía dU se transfiere del recinto 2 al 1, aumentando la carga del condensador en dq ; la variación total de entropía será:

$$dS = dS_1 + dS_2 + dS_3 = -\frac{dU}{T} + \frac{dU}{T + dT} - \frac{\Delta V dq}{T} \quad [30.22]$$

y la producción de entropía será:

$$\Delta \dot{S} = \frac{dS}{d\tau} = -\frac{dU}{d\tau} \left(\frac{\Delta T}{T^2} \right) - \left(\frac{dq}{d\tau} \right) \left(\frac{\Delta V}{T} \right) \quad [30.23]$$

expresión que tiene claramente la forma de una suma de productos de flujos y de fuerzas:

$$\text{Flujo de energía: } J_u = \frac{dU}{d\tau} \quad ; \quad \text{Flujo eléctrico: } I_e = \frac{dq}{d\tau}$$

$$\text{Fuerza térmica: } X_u = -\frac{\Delta T}{T^2} \quad ; \quad \text{Fuerza eléctrica: } X_e = -\frac{\Delta V}{T}$$

Las ecuaciones fenomenológicas serán:

$$I_e = -L_{11} \frac{\Delta V}{T} - L_{21} \frac{\Delta T}{T^2} \quad [30.24]$$

$$J_u = -L_{21} \frac{\Delta V}{T} - L_{22} \frac{\Delta T}{T^2}$$

con la relación de Onsager: $L_{21} = L_{12}$.

En un estado estacionario en el que la diferencia de temperaturas permanezca constante e $I_e = 0$, la única transformación posible es el intercambio de calor entre las dos fuentes con el flujo de energía J_u , y de la primera de las [30.24] resulta:

$$\frac{\Delta V}{\Delta T} = -\frac{L_{12}}{L_{11}} \frac{1}{T} \quad [30.25]$$

Esta ecuación describe el efecto Seebeck y da la f. e. m. del par en función de la temperatura.

b) *Efecto Peltier*.—Si el estado estacionario se caracteriza por un valor constante de ΔV y un valor nulo de ΔT , resulta, haciendo $\Delta T = 0$ en las dos ecuaciones [30.24] y dividiendo miembro a miembro:

$$\frac{J_u}{I_e} = \frac{L_{21}}{L_{11}} = \pi \quad [30.26]$$

en donde π es el coeficiente Peltier característico de la temperatura y de los metales de la soldadura (fig. 30.2). Al paso de la corriente I_e en una soldadura a la temperatura T se desprende el flujo de calor $J_u = \pi I_e$. El coeficiente π puede ser positivo o negativo, según el flujo de calor se efectúe en el sentido de la corriente o en el inverso (véase sec. 17.7).

Teniendo en cuenta la relación de Onsager $L_{12} = L_{21}$ resulta de [30.25] y [30.26]:

$$\frac{\Delta V}{\Delta T} = -\frac{\pi}{T} \quad [30.27]$$

ecuación que liga el efecto termoeléctrico y el efecto Peltier.

c) *Efecto Thomson*.—Si una corriente pasa por un conductor, a , donde existe un gradiente de temperaturas dT/dx , aparte del efecto Joule se observa un desprendimiento de calor proporcional al gradiente: *efecto Thomson*. Llamaremos σdT o *calor de Thomson* al balance calorífico correspondiente al paso de la unidad de carga a través de la región del conductor donde la temperatura pasa de T a $T + dT$; el coeficiente σ es característico de cada conductor.

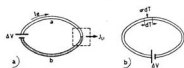


Fig. 30.2.—Efectos Peltier (a) y Thomson (b)

Este efecto puede interpretarse por medio del principio de conservación de la energía. En efecto, si T y $T + dT$ son las temperaturas de las dos soldaduras, el calor total desprendido por los efectos Peltier y Thomson (fig. 30.1) en un flujo de cargas unidad será:

$$\pi - (\pi + d\pi) + (\sigma_b - \sigma_a) dT = dV \quad [30.28]$$

en donde σ_a y σ_b son los coeficientes Thomson de cada conductor. El efecto Joule puede despreciarse por ser de segundo orden $\Delta V^2/R$. Teniendo en cuenta la relación (30.27), resulta:

$$\sigma_b - \sigma_a = \frac{d\pi}{dT} - \frac{\pi}{T} \quad [30.29]$$

que relaciona los efectos Thomson y Peltier.

Por último, si se tiene en cuenta que:

$$\frac{d\pi}{dT} = -T \frac{d^2V}{dT^2} - \frac{dV}{dT}$$

resulta:

$$\sigma_b - \sigma_a = -T \frac{d^2V}{dT^2} \quad [30.30]$$

ecuación de Thomson (llamada también ecuación de Kelvin) que liga el efecto Thomson y el efecto termoeléctrico. Evidentemente, como $\sigma_a \neq \sigma_b$,

resulta que la f. e. m. no puede variar linealmente con T . La experiencia da una función parabólica.

30.7. Estados estacionarios: teorema de Prigogine.—Hasta ahora no hemos impuesto ninguna restricción a las fuerzas y los flujos. Sin embargo, hay casos que merecen consideración especial por su importancia, tanto en la naturaleza como en la tecnología. De ellos los más importantes son los estados estacionarios que se alcanzan siempre que las fuerzas aplicadas sean constantes.

Sea, por ejemplo, el caso de la barra de metal que estudiamos en la sección 8.7. Al aplicar entre sus extremos una diferencia de temperaturas constante se induce en la barra un flujo de calor que ocasiona un cambio en todas las temperaturas locales. Sin embargo, al cabo de cierto tiempo se alcanza una distribución constante de temperaturas y el flujo de calor se hace estacionario. Estos estados estacionarios juegan en la termodinámica de los procesos irreversibles el mismo papel que los estados de equilibrio en la termostática clásica.

Los estados estacionarios son típicos de las máquinas que funcionan uniformemente e incluso constituyen los estados estables de los organismos vivos —la llamada edad madura del hombre—. Como todos los parámetros del sistema permanecen constantes en un sistema estacionario, la entropía será constante también, permaneciendo invariable con el tiempo, lo cual significa que la entropía creada por el flujo estacionario será igual a la entropía cedida a los alrededores. Por ello sólo los sistemas abiertos al intercambio de entropía con sus alrededores podrán alcanzar un régimen estacionario. Un sistema adiabático totalmente aislado finalizará sólo en equilibrio o en explosión. Esta es la razón termodinámica de por qué los seres vivos son sistemas abiertos capaces de una existencia estable en régimen estacionario.

Fue Prigogine quien primero observó que los estados estacionarios irreversibles producen entropía a un ritmo mínimo. Esta notable conclusión nos lleva a interpretar la vida como una lucha constante contra la producción entrópica de los procesos irreversibles. La síntesis de grandes macromoléculas y la formación de células intrincadamente estructuradas son poderosas fuerzas antientrópicas. Pero como no hay posibilidad de escapar al destino entrópico impuesto a los fenómenos naturales por el segundo principio, los organismos vivos escogen el mal menor: producen entropía a un grado mínimo, manteniéndose en régimen estacionario.

A continuación se expone en forma matemática y cuantitativa el teorema de Prigogine.

Sea un sistema sobre el que actúan n fuerzas independientes X_1, X_2, \dots, X_n , de las cuales X_1, X_2, \dots, X_j se mantienen constantes. Prigogine demostró que si se realiza en estas condiciones una producción mínima de entropía los flujos restantes J_i ($i = j + 1, j + 2, \dots, n$) son nulos.

En efecto, ya vimos en la sección 30.3 que la velocidad de crecimiento de la entropía en procesos acoplados venía dada por la ecuación:

$$\Delta \dot{S} = \sum_n L_n X_i X_k \quad [30.31]$$

expresión cuadrática evidentemente positiva, de acuerdo con el segundo principio de la termodinámica. Si X_1, X_2, \dots, X_n son constantes, las condiciones que hacen $\Delta \dot{S}$ mínimo serán:

$$\frac{\partial \Delta \dot{S}}{\partial X_i} = 0 \quad (i = j + 1, j + 2, \dots, n) \quad [30.32]$$

pero según [30.31] esto equivale a $\sum (L_{ik} + L_{ki}) X_k = 0$, o sea:

$$\sum_{k=1}^n L_{ik} X_k = 0 \quad (i = j + 1, j + 2, \dots, n)$$

o lo que es lo mismo (véase ecuación [30.8]):

$$J_i = 0 \quad (i = j + 1, j + 2, \dots, n)$$

que es lo que pretendíamos demostrar.

La importancia de este teorema estriba en que permite generalizar el principio de Le Chatelier al caso de los estados de producción mínima de entropía con fuerzas fijas X_1, X_2, \dots, X_j ($j < n$). Supongamos que en uno de estos estados las fuerzas X_1, X_2, \dots, X_n tuvieran valores designados por $X_1^0, X_2^0, \dots, X_n^0$. Apliquemos la perturbación δX_m a una de las fuerzas no fijas, siendo m uno de los números $j + 1, j + 2, \dots, n$. Todas las demás fuerzas se mantienen en sus valores originales. Tendremos:

$$\begin{cases} X_m = X_m^0 + \delta X_m \quad (m = j + 1, j + 2, \dots, n) \\ X_k = X_k^0 \quad (j \neq m) \\ J_m = J_m^0 + L_{mm} \delta X_m \end{cases}$$

en donde J_m^0 es el valor no perturbado del flujo J_m , que, de acuerdo con el teorema de Prigogine, será nulo. Por tanto:

$$J_m = L_{mm} \delta X_m$$

y dado el carácter positivo de $\Delta \dot{S}$ (ecuación [30.31]), $L_{mm} > 0$, y por tanto:

$$\begin{aligned} L_{mm} (\delta X_m)^2 &> 0 \\ J_m \delta X_m &> 0 \end{aligned}$$

Es decir, el flujo y la perturbación que le ha originado tienen el mismo signo, lo cual es una forma de expresar el principio de Le Chatelier. Cuando un sistema es perturbado, es decir, cambie uno de sus parámetros característicos, el sistema experimenta una transformación tal que, si pudiera ocurrir espontáneamente, el parámetro en cuestión cambiaría en dirección opuesta. Esto puede expresarse también diciendo que la transformación «modera» la perturbación. Así, por ejemplo, supongamos que en un par termoelectrónico la diferencia de temperatura dT da lugar a la diferencia de potencial dE . Si aumentamos un poco dE la corriente que se establece, por efecto Peltier, tiende a disminuir la perturbación.

EJERCICIOS

1. La f.e.m. en microvolts de un par termoeléctrico con la soldadura fría a 0°C es:

$$\varepsilon = -6t - 0.018 t^2 + (1.66 \cdot 10^{-4}) t^3$$

en donde t es la temperatura en grados centígrados de la soldadura caliente. Calcúlese en joules el calor Peltier producido en una hora en la soldadura caliente situada en un recinto a 600°C al paso de una corriente constante de 2 mA (R., $Q = -0.162$ joules.)

2. Calcúlese la diferencia en los coeficientes de Thomson de los metales que forman el par del problema anterior estando la soldadura caliente a 600°C y la fría a 0°C . (R., $\sigma_1 - \sigma_2 = -367 \mu\text{volt/grado}$.)

3. Cuando la soldadura fría de un par cobre-constan se mantiene a 0°C , la soldadura caliente a 100°C marca 4.261 mV. Admitiendo que entre 0° y 100° la f.e.m. del par sigue una relación lineal con la temperatura (caso ideal), calcular el coeficiente Peltier del par a 50° . (R., $\pi = 1376$ mV.)

4. Sea una barra térmicamente aislada del exterior, cuyos extremos están en contacto con dos focos de temperaturas T_1 y T_2 ($T_1 > T_2$), respectivamente. Cuando se ha alcanzado el régimen estacionario de temperaturas calcular: a) el flujo de entropía; b) la producción de entropía por unidad de tiempo en el interior de la barra.

5. Considérense dos recintos unidos por un capilar de diámetro pequeño comparado con el recorrido libre medio de las moléculas del gas perfecto monoatómico que llena los recintos, cuyas temperaturas son T y $T + \Delta T$, respectivamente. Calcular: a) la energía de transferencia U^* ; b) el valor de $(\Delta p/\Delta T)_{T=0}$; c) comprobar que el resultado de b) se reduce a la ley de Knudsen de la transpiración térmica.

6. En el problema anterior, supóngase ahora que el diámetro del capilar es grande comparado con el recorrido libre medio de las moléculas del gas. Calcúlese: a) la energía de transferencia; b) el valor de $(\Delta p/\Delta T)_{T=0}$.

7. Dada la transformación lineal de flujos, $J'_1 = J_1 - h J_2$, $J'_2 = J_2$, siendo J_1 y J_2 los flujos definidos en la sección 30.5, y h , la entalpía por unidad de masa, calcular: a) las nuevas fuerzas si la fórmula [30.13] es invariante en dicha transformación; b) las nuevas relaciones fenomenológicas.

8. Demuéstrase el teorema de Prigogine de producción mínima de entropía para un sistema formado por dos flujos y dos fuerzas independientes. Aplíquese el resultado a los flujos y fuerzas de la sección 30.5 y demuéstrase que las condiciones $J_2 = 0$, $(\partial/\partial X_2)\Delta S$ son equivalentes.

1) TABLA DE CONSTANTES FISICAS Y VALORES NUMERICOS DE INTERES EN TERMODINAMICA (UNIDADES S. I.)

Constante de Planck	$h = 6'6256 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
	$h/2\pi = 1'0545 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
Constante de Boltzmann	$k = 1'3805 \cdot 10^{-23} \text{ J}/^\circ\text{K}$
Constante universal de los gases ideales	$R = 8'3143 \cdot 10^3 \text{ J/Kmol } ^\circ\text{K}$ $= 8'3143 \text{ J/mol } ^\circ\text{K}$ $= 1'9872 \text{ cal/mol } ^\circ\text{K}$ $= 0'082 \text{ lt} \cdot \text{atm/mol } ^\circ\text{K}$
Faraday	$F = 96487 \cdot 10^3 \text{ coul/Kmol}$ $= 96487 \text{ coul/mol}$
Número de Avogadro	$N_A = 6'0225 \cdot 10^{23} \text{ moléc/Kmol}$ $= 6'0225 \cdot 10^{23} \text{ moléc/mol}$
Volumen del gas ideal en CN	$V_0 = 22'414 \text{ m}^3/\text{Kmol}$ $= 22'414 \text{ lt/mol}$
Número de Loschmidt	$N_A/V_0 = 2'6869 \cdot 10^{25} \text{ moléc/m}^3$ $= 2'6869 \cdot 10^{25} \text{ moléc/cm}^3$
Presión atmosférica normal	1 atm = $1'0132 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$ $= 760 \text{ mm Hg.}$
Constante de Stefan-Boltzmann	$\sigma = 5'6697 \cdot 10^{-8} \text{ watt/m}^2 \text{ } ^\circ\text{K}^4$
Carga elemental	$e = 1'6021 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
Masa del electrón	$m_e = 9'1091 \cdot 10^{-31} \text{ Kg}$
Masa del protón	$m_p = 1'6725 \cdot 10^{-27} \text{ Kg}$

2) CONVERSION DE UNIDADES

- 1 Julio = $10^7 \text{ erg} = 0'238 \text{ cal.} = 6'24 \cdot 10^{13} \text{ MeV.}$
 1 atm = $1'0133 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2 = 760 \text{ tor} = 14'696 \text{ lbf/pulg}^2$.
 1 cal = $4'186 \text{ J} = 0'0413 \text{ lt atm.}$
 1 eV = $1'602 \cdot 10^{-19} \text{ J.}$
 1 Btu = $1'055 \cdot 10^3 \text{ J} = 0'252 \text{ Kcal.}$
 1 CV = 746 watt.
 $^\circ\text{F} = 1'8 \text{ } ^\circ\text{C} + 32$; $^\circ\text{K} = \text{ } ^\circ\text{C} + 273'16$; $^\circ\text{R} = \text{ } ^\circ\text{F} + 459'69$.
 1 lbf/pulg² = $6'895 \cdot 10^3 \text{ N/m}^2$.
 1 uma = $1'492 \cdot 10^{-10} \text{ J} = 931'0 \text{ MeV.}$

BIBLIOGRAFIA

- ADKINS, C. J., *Equilibrium Thermodynamics*, McGraw-Hill, Londres, 1968.
- ALLEN, H. S., y MAXWELL, R. S., *A Textbook of Heat*, Macmillan Co., Ltd., Londres, 1962.
- ALLIS, W. P., y HERLLIN, M. A., *Thermodynamics and Statistical Mechanics*, McGraw-Hill, Inc., Nueva York, 1962.
- BAZAROV, I. P., *Thermodynamics*, Crowell-Collier and Macmillan, Inc., Nueva York, 1964.
- BECKER, R., *Theorie der Wärme*, Springer-Verlag, Berlin, 1961.
- BENT, H. A., *The Second Law*, Oxford University Press, Nueva York, 1965.
- BROCHARD, J., *Thermodynamique*, Masson, París, 1963.
- BRUHAT, G., *Thermodynamique*, Masson, París, 1962.
- CALLEN, H. B., *Thermodynamics*, John Wiley & Sons, Inc., Nueva York, 1960.
- CHAUSSEN, C., y HILLY, G., *Chaleur et Thermodynamique*, Dunod, París, 1962.
- CRAWFORD, F. H., *Heat, Thermodynamics, and Statistical Physics*, Harcourt, Brace & World, Inc., Nueva York, 1963.
- DE GROOT, S. R., *Termodinámica de los procesos irreversibles*, Alhambra, Madrid, 1968.
- DE GROOT, S. R., y MAZUR, P., *Non Equilibrium Thermodynamics*, North Holland Publishing Co., Amsterdam, 1962.
- DOLE, M., *Introduction to Statistical Thermodynamics*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1962.
- DOUCET, Y., *Cours de Thermodynamique*, Dunod, París, 1967.
- FAIRES, V. M., *Thermodynamics*, Crowell-Collier and Macmillan, Inc., Nueva York, 1962.
- FAST, J. D., *Entropy*, McGraw-Hill, Inc., Nueva York, 1962.
- FAY, J. A., *Molecular Thermodynamics*, Addison-Wesley Publishing Co., Inc., Reading, Mass., 1965.
- FERMI, E., *Thermodynamics*, Dover Publications, Inc., Nueva York, 1957.
- FLEURY, P., y MATHIEU, J. P., *Chaleur, thermodynamique, états de la matière*, Eyrolles, París, 1961.
- GANDÍA, V., *Problemas de Mecánica y Termodinámica*, Herder, Barcelona, 1960.
- GLASSTONE, S., *Termodinámica para Químicos*, Aguilar, Madrid, 1955.
- GUIGENHEIM, E. A., *Thermodynamics*, 5ª ed., Interscience Publishers, Nueva York, 1967.
- GULLÓN, E., y LÓPEZ RODRIGUEZ, J., *Problemas de Física. Vol. III, Termodinámica*, Ed. de Remo, Madrid, 1962.
- HAAR TER, D., y WENDELAND, H. N. S., *Elements of Thermodynamics*, Addison-Wesley Publishing Co., Inc., Reading, Mass., 1966.
- HELSDON, R. M., *Termodinámica Aplicada*, Urmo, Bilbao, 1963.
- HOUGH, O. A., y WATSON, K. M., *Principios de los procesos químicos y termodinámicos*, Reverté, Barcelona, 1964.
- HUANG, K., *Statistical Mechanics*, Wiley, 1963.
- KAUZMAN, W., *Teoría clásica de gases*, Reverté, Barcelona, 1970.
- KEENAM, J. H., *Thermodynamics*, John Wiley & Sons, Inc., Nueva York, 1941.
- KESTIN, J., *A Course in Thermodynamics*, Blaisdell Publishing Co., Waltham, Mass., 1966.
- KING, A. L., *Thermophysics*, W. H. Freeman and Company, San Francisco, 1962.
- KITTEL, C., *Thermal Physics*, Wiley and Sons, Nueva York, 1969.

BIBLIOGRAFIA

- KLOTZ, I. M., *Chemical Thermodynamics*, 2.^a ed., W. A. Benjamin, Inc., Nueva York, 1964.
- KUBO, R., *Statistical Mechanics*, Wiley, 1965; *Thermodynamics*, Wiley, 1968.
- LANDAU, L. D., y LIFSHITZ, E. M., *Física Estadística*, Reverté, Barcelona, 1969.
- LAY, J. E., *Thermodynamics*, Charles E. Merrill Books, Inc., Columbus, Ohio, 1963.
- LEX, J. F., y SEARS, F. W., *Thermodynamics*, Addison-Wesley Publishing Co., Inc., Reading, Mass., 1955.
- LEWIS, G. N., y RANDALL, M., *Thermodynamics*. Revisado por K. S. Pitzer y L. Brewer, McGraw-Hill, Inc., Nueva York, 1961.
- LUCINI, M., *Termodinámica Aplicada*, 4.^a ed., Labor, Barcelona, 1966.
- MORSE, P. M., *Thermal-Physics*, W. A. Benjamin, Inc., Nueva York, 1964.
- OBERT, E. F., y GAGGIOLI, R. A., *Thermodynamics*, 3.^a ed., McGraw-Hill, Inc., Nueva York, 1963.
- PACAUT, A., *Elements de Thermodynamique Statistique*, Masson, Paris, 1963.
- PALACIOS, J., *Termodinámica y mecánica estadística*, Espasa-Calpe, Madrid, 1958.
- PALACIOS, J., *Termodinámica aplicada*, INTA, Madrid, 1951.
- PÉREZ DEL NOTARIO P., *Termodinámica*, INTA, Madrid, 1966.
- PIPPARD, A. B., *The Elements of Classical Thermodynamics*, Cambridge University Press, Londres, 1957.
- PLANCK, M., *Treatise on Thermodynamics*, Dover Publications, Inc., Nueva York, 1945.
- PRIGOGINE, I., *Introduction to the thermodynamics of irreversible processes*, Interscience, 1961.
- REIF, F., *Física Estadística*, Berkeley Physics Course, Reverté, Barcelona, 1969.
- REIF, F., *Fundamentos de Física Estadística y Térmica*, Ed. del Castillo, 1968.
- REYNOLDS, W. C., *Thermodynamics*, McGraw-Hill, Inc., Nueva York, 1965.
- ROBERTS, J. K., y MILLER, A. R., *Heat and Thermodynamics*, 5.^a ed., Interscience Publishers, Nueva York, 1960.
- ROCARD, Y., *Thermodynamics*, Sir Isaac Pitman & Sons, Ltd., Londres, 1961.
- ROGERS, G. F., y MAYHEW, Y. R., *Engineering Thermodynamics*, Longmans, Green Co., Ltd., Londres, 1967.
- ROSSINI, F. D., *Thermodynamics and Physics of Matter*, Princeton University Press, Princeton, N. J., 1955.
- SAAB, M. A., *Termodinámica Técnica*, URMO, Bilbao (en prensa).
- SAHA M. N., y SRIVASTAVA, B. N., *A Treatise on Heat*, 4.^a ed., The Indian Press Private, Ltd., Allahabad, 1958.
- SEARS, F. W., *Introducción a la Termodinámica, Teoría cinética de los gases y Mecánica Estadística*, Reverté, Barcelona, 1959.
- SLATER, J. C., *Introduction to Chemical Physics*, McGraw-Hill, Inc., Nueva York, 1939.
- SOMMERFELD, A., *Thermodynamics and Statistical Mechanics*, Academic Press, Inc., Nueva York, 1956.
- SOO, S. L., *Analytical Thermodynamics*, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N. J., 1962.
- SUSHKOV, V. V., *Technical Thermodynamics*, Gordon and Breach Science Publishers, Inc., Nueva York, 1965.
- TOLMAN, R. C., *Principles of statistical mechanics*, Oxford University Press, 1938.
- TRIBUS, M., *Thermostatistics and Thermodynamics*, D. Van Nostrand Company, Inc., Princeton, N. J., 1961.
- VAN WYLEN, G. J., *Thermodynamics*, John Wiley and Sons, Inc., Nueva York, 1959.
- VANDERSLICE, J. T.; SCHAMP, H. W., y MASON, E. A., *Thermodynamics*, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N. J., 1966.
- WILSON, A. H., *Thermodynamics and Statistical Mechanics*, Cambridge University Press, Londres, 1967.
- ZEMANSKY, M. W., *Calor y Termodinámica*, Aguilar, Madrid, 1961; *Heat and Thermodynamics*, 5.^a ed., McGraw-Hill, Nueva York, 1968.

INDICE ALFABETICO

- Acción de masas, ley de, 262.
 Afinidad química, 166.
 Amagat, coordenadas reducidas, 92.
 — diagrama de, 84.
 Analogías termoeléctricas, 104.
 Andrews, isotermas de, 86.
 Avogadro, ley de, 72.

 Bernoulli, teorema de, 193.
 — fórmula de, 285.
 Beuken, método de, 105.
 Born, diagrama termodinámico de, 161.
 Bose-Einstein, estadística de, 385.
 Bosmes, 388.
 Boyle-Mariotte, ley de, 70.
 Boyle, punto de, 91.
 Brayton, ciclo de, 215.
 British thermal unit, 31.

 Calefacción termodinámica, 222.
 Calor atómico, 39.
 — de compresión isocórica, 64.
 — de dilatación isobárica, 64.
 — de reacción, 59, 265.
 — específico, 32.
 — a presión constante, 38.
 — de un gas, 38, 288, 346.
 — de un sólido, 38, 350.
 — de una transformación elemental, 65.
 — latente de dilatación, 64.
 — molar, 32.
 Caloría, 31.
 Calorimetría, 31.
 Calorímetro de flujo continuo, 33.
 Cambios de fase, 173.
 — de primer orden, 177.
 — de segundo orden, 182.
 Canónico, conjunto, 323.
 Canónica, distribución, 391.
 Capacidad calorífica, 32.
 Carnot, ciclo de, 119.
 — teorema de, 117.
 Centrales nucleares, 204.
 Ciclo de Carnot, 119.
 — de Diesel, 210.

 Ciclo de Otto, 207.
 — de Rankine, 197.
 — regenerativo, 203.
 Claude, aparato de, 225.
 Clausius-Clapeyron, ecuación de, 152, 176.
 — enunciado de, 118.
 Coeficiente de compresibilidad, 51.
 — de conductividad térmica, 95, 100.
 — de convección, 113.
 — de dilatación, 51.
 — de difusividad térmica, 103.
 — de Joule-Kelvin, 190.
 — de transmisión total, 114.
 — piezotérmico, 51.
 — del virial, 83.
 — fenomenológicos, 413.
 Complejones, 325.
 Compresibilidad adiabática, 152.
 — factor de, 82.
 Condensación de Bose-Einstein, 185.
 Condición de Lambert, 368.
 Conductividad anisótropa, 101.
 — térmica de un gas, 317.
 Constantes críticas, 88.
 Convección calorífica, 111.
 Crioscopia, 270.
 Cuerpo negro, 370.
 Curie, constante de, 231.
 — ley de, 358.
 — Weiss, ley de, 229.
 Curva de metaestabilidad, 88.

 Dalton, ley de, 73.
 Debye, función de, 40.
 — teoría de, 352.
 Densidad de energía, 371.
 Derivadas parciales, 48.
 Despretz, método de, 107.
 Diagrama de Amagat, 84.
 — entrópico, 133.
 — de Mollier, 199.
 — termodinámico de Born, 161.
 Diesel, ciclo de, 210.
 Diferencia de presión termomolecular,
 415.

INDICE ALFABETICO

- Disoluciones diluidas, 269.
 Distribución de Maxwell-Boltzmann, 329.
 — de velocidades, ley de, 293, 393.
 Drude, teoría de, 100, 384.
 Dulong y Petit, ley de, 39, 354.
- Ebullioscopia, 272.
 Ecuación energética de un fluido estacionario, 187.
 — en régimen no estacionario, 194.
 — general de conducción térmica, 101.
 — generalizada de Poisson, 68.
 — generalizada de Mayer, 146.
 — reducida, 90.
- Efecto Joule-Kelvin, 189.
 — Peltier, 226, 419.
 — Seebeck, 24, 418.
 — termocelástico, 149.
 — termomecánico, 185.
 — termomagnético, 228.
 — Thomson, 420.
- Ehrenfest, ecuaciones de, 182.
 Einstein, teoría de, 351.
 Electrolysis, 223.
 Energía del punto cero, 286.
 — interna, 54, 170.
- Entalpia, 59, 76.
 Entropía, 126.
 — e información, 337.
 — y probabilidad, 326.
- Equilibrio de una mezcla de gases, 261.
 — estacionario, 12.
 — termodinámico, 11, 162.
- Equipartición de la energía, 287.
 Equivalente mecánico de la caloría, 54.
 Escala internacional práctica de temperaturas, 23.
- Espacio fásico molecular, 322.
 Estadística cuántica de Maxwell-Boltzmann, 390.
 — de Bose-Einstein, 385.
 — de Fermi-Dírac, 388.
 — del gas electrónico, 404.
 — de la radiación térmica, 398.
- Estado higrométrico, 233.
 Estados correspondientes, 90.
 — metastables, 87.
- Factor de compresibilidad, 82.
 — de Van't Hoff, 273.
- Fases, 12, 173.
 Fenómenos de transporte, 313.
 — irreversibles acoplados, 412.
- Fermi, nivel de, 406.
 Fermi-Dírac, estadística de, 388.
 Fermiones, 389.
 Fluidos, 14.
 Flujo energético de radiación, 366.
 Fonones, 94, 185.
 Frigoría, 220.
 Fuente de entropía, 410.
- Función de partición, 331, 332, 341.
 Funciones de estado, 11.
 — termodinámicas, 154.
- Gases ideales, 70.
 — reales, 82.
- Gay-Lussac, leyes de, 71.
 Generador magnetohidrodinámico, 216.
 Gibbs, conjuntos de, 323.
 — función de, 156.
 — paradoja de, 133.
- Gradiente adiabático del aire seco, 240.
 Grado de humedad, 235.
 — de avance de una reacción, 262.
 Graham, ley de, 285.
- H, teorema, 336.
 Helmholtz, función de, 154.
 Henry, ley de, 274.
 Hess, ley de, 60.
 Humedad absoluta, 233.
 — atmosférica, 233.
 — específica, 235.
 — relativa, 233.
- Índice de politropía, 66.
 Ingenhaus, método de, 108.
 Integral de Laplace, 305.
 Intensidad energética de radiación, 367.
 Inversión atmosférica, 242.
 Isoterma crítica, 87, 180.
 Isotermas correspondientes, 18.
 — de Andrews, 86.
- Joule, ley de, 74.
- Kelvin-Planck, enunciado de, 118, 362.
 Kirchhoff, fórmulas de, 61.
 — ley de, 372.
 Knudsen, gases de, 317.
- Lambert, condición de, 368.
 Langevin, función de, 357.
 Larmor, teorema de, 374.
 Le Chatelier, principio de, 152, 267, 422.
 Línde, método de, 224.
 Línea triple, 180.
 Licuación de gases, 224.
 Liouville, teorema de, 324.
- Macroestados de un sistema, 324.
 Magnetismo, termodinámica del, 230.
 Máquinas binarias, 203.
 — de combustión interna, 206.
 — frigoríficas, 218.
 — térmicas, 196.
 Méseres y láseres, 363.
 Maxwell-Boltzmann, distribución de, 329.
 — estadística cuántica de, 390.

- Maxwell, ecuaciones de, 160.
 — ley de, 89.
 Mayer, ley de, 75, 146.
 Mecánica estadística clásica, 321.
 — estadística cuántica, 384.
 Microcalorimetría, 36.
 Microestados de un sistema, 324.
 Mollier, diagrama de, 200.
 Motores Diesel, 210.
 — de explosión, 207.
 — semi Diesel, 213.
 Móvil perpetuo de primera especie, 57.
 — perpetuo de segunda especie, 117.
 Multicomponentes, sistemas, 166.
- Negaentropía, 339.
 Nernst, principio de, 253.
 — ley de, 275.
- Ohm térmico, 98.
 Ondas térmicas, 109.
 Onsager, relaciones de, 414.
 Otto, ciclo de, 207.
- Paramagnetismo, teoría cuántica, 359.
 — teoría estadística del, 356.
 Pares termoeléctricos, 24.
 Peltier, efecto, 236, 419.
 Pilas eléctricas, 167.
 — de combustible, 169.
 Pirani, manómetro, 320.
 Pirómetros, 27.
 Planck, fórmula de, 382, 401.
 Planck-Einstein, función de, 350.
 Poder emisor, 372.
 Poisson, ecuación de, 78, 104.
 Politropía, índice de, 66.
 Politrópicas, transformaciones, 66.
 Potencial químico, 165, 251.
 Potencia termoeléctrica, 25.
 Presión crítica, 87, 180.
 — de radiación, 374.
 — osmótica, 276.
 — parcial, 73.
 Prigogine, teorema de, 421.
 Primer principio de termodinámica, 54.
 Principio cero de la termodinámica, 17.
 — de incertidumbre, 287, 385.
 Probabilidad de un recorrido, 311.
 — termodinámica, 141, 325.
 Procesos irreversibles, 13, 410.
 — reversibles, 13.
 Propiedades coligativas, 274.
 Punto crítico, 87, 180.
 — de Boyle, 91.
 — de inversión, 191.
 — λ , 176, 183.
 — de rocío, 235.
 — fijo standard, 22.
 — triple, 180.
 Puntos fijos, 23.
- Radiación térmica, 365.
 Radiancia energética, 368.
 Rayleigh-Jeans, fórmula de, 381, 402.
 Rankine, ciclo de, 197.
 Raoult, ley de, 273.
 Recorrido libre medio, 310.
 Reech, fórmula de, 78.
 Refrigeración, 218.
 — termoeléctrica, 226.
 Regla de las fases, 245, 249.
 Resistencia térmica, 97.
 Rotones, 187.
- Sackur-Tetrode, ecuación de, 397.
 Sección eficaz del choque molecular, 310.
 Seebeck, efecto, 24, 418.
 Segundo principio de termodinámica, 116.
 Sistemas heterogéneos, 12, 245.
 — homogéneos, 11.
 Sobrecalentamiento del vapor, 202.
 Stefan-Boltzmann, ley de, 375, 403.
 Stirling, fórmula de, 329.
 Superficies pVT , 179.
 Superfluidéz, 185.
- Tablas psicrométricas, 236.
 Telediscos, 105.
 Temperatura absoluta del gas ideal, 22.
 — absoluta negativa, 360.
 — característica, 40, 348.
 — concepto de, 17.
 — de inversión, 191.
 — de saturación adiabática, 236.
 — termodinámica, 122.
 Tensión superficial, 150.
 Teoría cinética de los gases, 279.
 Tercer principio de termodinámica, 253.
 Termostopía, 156.
 Termobombas, 221.
 Termodinámica del aire, 233.
 — de los procesos irreversibles, 410.
 — estadística clásica, 341.
 Termómetros de gases a volumen constante, 20.
 — magnéticos, 29.
 — de resistencia, 24.
 Thomson, relaciones de, 158.
 — efecto, 420.
 Tonometría, 274.
 Torricelli, teorema de, 194.
 Trabajo, 41.
 — adiabático, 79.
 Transformación del He I en He II, 183.
 Transformaciones adiabáticas, 78, 171.
 — isocánticas, 190.
 — cisogibbsicas, 174.
 — politrópicas, 66.
 Transiciones lambda, 176.
 Transpiración térmica, 309.
 Turbinas de combustión, 215.
 — de explosión, 214.

INDICE ALFABETICO

Unidades caloríficas, 31, 424.

Van der Waals, ecuación de, 85.

Van't Hoff, factor de, 273.

— ley de, 265, 276.

Variabtes extensivas, 45.

— intensivas, 45.

— termodinámicas, 10.

Velocidad cuadrática media, 284, 300.

— de efusión, 285.

— media, 300.

Velocidad más probable, 299.

Virial, coeficientes del, 83.

— teorema del, 289.

Viscosidad de gases, 313.

Volterra, regla de, 245.

Wärmetod, 140.

Wiedemann-Franz, ley de, 100.

Wien, leyes de, 377, 403.

Zeuner, ecuación de, 194.

INDICE GENERAL

	Pág.
PRÓLOGO	7
CAPÍTULO 1. Introducción y principios fundamentales	9
— 2. Temperatura	17
— 3. Calorimetría	31
— 4. Trabajo	41
— 5. Primer principio de la termodinámica	54
— 6. Gases ideales	70
— 7. Gases reales	81
— 8. Transmisión del calor	94
— 9. Segundo principio de la termodinámica	116
— 10. Entropía	126
— 11. Aplicaciones conjuntas de los dos principios de la termodinámica.	145
— 12. Funciones termodinámicas	154
— 13. Cambios de fase	173
— 14. Termodinámica de las corrientes fluidas	187
— 15. Máquinas térmicas	196
— 16. Máquinas de combustión interna	206
— 17. Refrigeración. Temperaturas próximas al cero absoluto	218
— 18. Termodinámica del aire	233
— 19. Regla de las fases	245
— 20. Tercer principio de la termodinámica	253
— 21. Equilibrio de una mezcla de gases	261
— 22. Disoluciones diluidas	269
— 23. Teoría cinética de los gases perfectos	279
— 24. Ley de distribución de velocidades moleculares	293
— 25. Aplicaciones de la teoría cinética	307
— 26. Mecánica estadística clásica	321
— 27. Termodinámica estadística clásica	341
— 28. Radiación térmica	365
— 29. Mecánica estadística cuántica	384
— 30. Termodinámica de los procesos irreversibles	410
APÉNDICE: Tabla de constantes y conversión de unidades	424
BIBLIOGRAFÍA	425
INDICE ALFABÉTICO	427



