

# Termodinámica y Mecánica Estadística I

Apuntes de clase 2013 - Gustavo Castellano

## 1. Introducción

### 1.1. Generalidades

La termodinámica describe sólo estados *estáticos* de sistemas *macroscópicos*. Con estados estáticos nos referimos a aquéllos en los que sucesivas mediciones de una dada magnitud repiten los resultados. Los sistemas macroscópicos están compuestos de muchísimas partículas ( $\sim 10^{23}$ ), y la termodinámica sólo se interesa por las propiedades “globales”. Dichas propiedades, de algún modo, representan promedios sobre todas las componentes microscópicas. Estos promedios muchas veces ocultan algo de la información microscópica: algunos intercambios de energía (distintos de  $-P dV$ , etc.) parecerían inexplicables. A raíz de esto es que se introduce el concepto de *calor*, que abordaremos en breve.

Caracterizaremos los sistemas a estudiar mediante el número de moléculas  $N$  o el número de moles  $n = N/N_A$ , donde  $N_A = 6,0223 \cdot 10^{23}$  es el número de Avogadro. En una mezcla de  $r$  componentes químicos  $n_k / \sum_j n_j$  es la fracción molar del elemento  $k$ . Del mismo modo,  $v = V / \sum_j n_j$  es el volumen molar, etc.

Los parámetros  $V, \{n_j\}$  son *extensivos* porque dependen de la cantidad de material que analizamos. Por supuesto, hay sistemas en los cuales nos interesan otras variables extensivas: el momento magnético total  $M$  o la polarización eléctrica  $\mathcal{P}$ , etc. Generalizamos con  $X$  la alusión a cualquiera de estas variables macroscópicas. La energía del sistema también es extensiva, ya que cada componente microscópico contribuye con un valor preciso de energía, que obedece un principio de conservación. En termodinámica la llamamos *energía interna* y la representamos como  $U$ .

### 1.2. Equilibrio termodinámico

A menudo los sistemas macroscópicos presentan cierta ‘memoria’ sobre su historia reciente; pero al cabo de *cierto* tiempo, el sistema decae a un estado simple (homogéneo, sin turbulencias, etc.) absolutamente estacionario. A estos estados nos referimos cuando hablamos de *equilibrio termodinámico*.

Postulado I: Existen estados llamados de equilibrio que pueden caracterizarse completamente a nivel macroscópico por  $U, X, \{n_j\}$ .

Este postulado puede parecer trivial, pero encierra una tautología que hace a la esencia de esta ciencia: la termodinámica es la ciencia que se ocupa de describir sistemas en equilibrio, al tiempo que un sistema se encuentra en equilibrio si es descrito correctamente por la termodinámica.

### 1.3. Definición cuantitativa de calor

Con respecto a la naturaleza de la energía interna, conviene aclarar que es posible determinar sus variaciones experimentalmente, realizando trabajo mecánico (de cualquier tipo) sobre el sistema observado utilizando recipientes de paredes adiabáticas, de modo que no haya intercambio de calor con el exterior. De esta manera se determinan puntos de referencia y en consecuencia puede definirse cuantitativamente el *flujo de calor* que ingresa al sistema como el incremento de energía interna menos el trabajo realizado sobre el sistema.

Vale la pena notar que partiendo del mismo estado  $A$  y finalizando siempre en el estado  $B$  el trabajo realizado sobre un sistema por distintos caminos puede ser distinto, y por lo tanto será distinto el flujo de calor. O sea que no es suficiente especificar los estados inicial y final, aunque sí lo es para el caso de la energía interna; lo mismo ocurrirá con cualquier *variable de estado*.

Llamamos proceso *cuasi-estático* al que permite al sistema observado pasar por sucesivos estados casi idénticos (o “infinitesimalmente diferentes”) que pueden considerarse estados de equilibrio —por ejemplo, un gas contenido en un recipiente cilíndrico cerrado por un pistón que se mueve con “infinita lentitud”. En el caso simple de un gas, el trabajo diferencial  $dW$  asociado con un cambio diferencial de volumen  $dV$  será  $dW = -P dV$ ,

donde  $P$  es la presión en el interior del gas. El signo aquí es muy importante, ya que  $dW$  debe ser el trabajo realizado sobre el sistema. Para estos procesos cuasi-estáticos infinitesimales,  $dQ = dU - dW$ , o lo que es equivalente,

$$dU = dQ + dW,$$

que es la expresión que conocíamos como la *primera ley de la termodinámica* y que es equivalente a aceptar el principio de conservación de la energía.

#### 1.4. Diferenciales exactos e imperfectos

Conviene detenernos un momento en la notación de la ecuación anterior. Como los  $dQ$  y  $dW$  dependen del camino recorrido, son diferenciales imperfectos, y por ello se han denotado con una barra encima de la “d”. En el caso de la energía interna, en cambio,  $dU$  es un *diferencial exacto*, pues sus variaciones son independientes de los caminos recorridos.

En cursos anteriores habíamos considerado funciones  $F(x, y)$  dependientes de las variables independientes  $x$  e  $y$ . Si  $F$  es diferenciable podemos escribir su diferencial

$$dF = \left( \frac{\partial F}{\partial x} \right)_y dx + \left( \frac{\partial F}{\partial y} \right)_x dy.$$

Por definición, éste es un diferencial exacto. En termodinámica en cambio partimos habitualmente de la expresión  $dF = g dx + h dy$ . Si se cumple

$$\left( \frac{\partial g}{\partial y} \right)_x = \left( \frac{\partial h}{\partial x} \right)_y$$

entonces concluimos que  $dF$  es un diferencial exacto. En este caso se cumple

- $\int_A^B dF = F(B) - F(A)$  (independientemente de la trayectoria elegida)  $\iff \oint dF = 0$ ;
- conociendo  $dF \rightarrow$  conocemos  $F(x, y)$  (a menos de una constante aditiva).

(Estas propiedades se cumplen para funciones de más de dos variables; en ese caso las derivadas parciales deben evaluarse manteniendo constantes todas las variables no involucradas en la derivación.)

Obviamente, las variables de estado que utilizamos en termodinámica poseen diferenciales exactos. En particular, dadas tres variables de estado  $x, y, z$  conectadas por la relación  $\psi(x, y, z)=0$ , recurriremos a menudo a las siguientes propiedades:

$$\left( \frac{\partial x}{\partial y} \right)_z = \frac{1}{\left( \frac{\partial y}{\partial x} \right)_z}, \quad (1)$$

$$\left( \frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left( \frac{\partial y}{\partial z} \right)_x \left( \frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = -1. \quad (2)$$

Cuando existe una relación adicional  $w = w(x, y, z)$ , vale también la siguiente identidad:

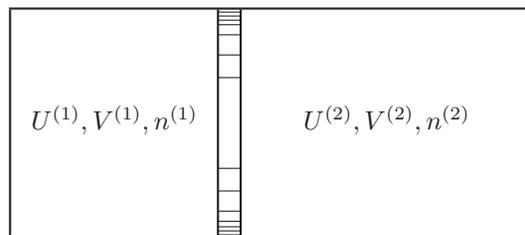
$$\left( \frac{\partial x}{\partial y} \right)_z = \left( \frac{\partial x}{\partial y} \right)_w + \left( \frac{\partial x}{\partial w} \right)_y \left( \frac{\partial w}{\partial y} \right)_z. \quad (3)$$

#### 1.5. El objetivo de la termodinámica

Llamaremos *sistemas compuestos* a aquellos sistemas conformados por varios sistemas simples (monocomponentes) y *sistemas cerrados* a aquéllos que no intercambian energía ni materia con el exterior.

El problema central de la termodinámica consiste en determinar los estados de equilibrio a los que eventualmente arriba un sistema compuesto cerrado cuando se eliminan ciertos vínculos internos. Por ejemplo, dos sistemas simples en un cilindro cerrado (rígido, adiabático e impermeable a la materia) separados por un pistón móvil (adiabático e impermeable) inicialmente fijo en determinada posición:

- si liberamos el pistón, éste buscará una nueva posición;
- si se quita la aislación térmica del pistón, se redistribuirá la energía;
- si se perfora el pistón, habrá una redistribución de materia (y de energía).



Cada vez que se elimina un vínculo, el sistema espontáneamente busca un nuevo estado de equilibrio. El objetivo de la termodinámica es encontrar los nuevos valores para  $U^{(i)}$ ,  $V^{(i)}$ ,  $n^{(i)}$ .

## 1.6. Postulados de máxima entropía

La solución a este problema, como a muchos otros interrogantes de la física, la da un principio de extremo, introducido en el siguiente postulado.

Postulado II: Para todo sistema compuesto existe una función de estado  $S$  llamada *entropía*, tal que en el equilibrio los valores que alcanzan los parámetros extensivos la maximizan.

La relación  $S = S(U, X, \{n_j\})$  se conoce como *relación fundamental*, ya que conocer esta relación implica conocer toda la información termodinámica posible. Esta función tiene algunas propiedades que aceptamos a través de otro postulado.

Postulado III: La entropía de un sistema compuesto es aditiva sobre cada componente; es continua y diferenciable y monótonamente creciente con  $U$ .

La aditividad puede escribirse como

$$S = \sum_{\alpha} S^{(\alpha)} .$$

Como cada subsistema está descrito por  $S^{(\alpha)} = S^{(\alpha)}(U^{(\alpha)}, X^{(\alpha)}, \{n_j^{(\alpha)}\})$ , de aquí deducimos una propiedad sumamente importante: para un sistema simple,  $S$  es una función homogénea de primer orden en los parámetros extensivos:

$$S(\lambda U, \lambda X, \{\lambda n_j\}) = \lambda S(U, X, \{n_j\}) .$$

Esto es equivalente a decir que la entropía también es una variable extensiva.

El hecho de que sea monótonamente creciente con  $U$  equivale a

$$\left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_{X, \{n_j\}} > 0 .$$

Luego asociaremos esta derivada con la temperatura absoluta, que debe ser siempre mayor que cero.

Como  $S$  es continua, derivable y monótona, puede invertirse respecto de  $U$ ; por lo tanto  $U = U(S, X, \{n_j\})$  será monovaluada, continua y derivable.

Esta relación es una forma alternativa de la relación fundamental.

La extensividad de  $U$  y  $S$  suele utilizarse para sintetizar las descripciones de un sistema simple en un solo mol ( $n=1$ )

$$S(U, X, n) = n S(U/n, X/n, 1) = n s .$$

Para completar nuestra presentación de la termodinámica, introducimos un último postulado, referido habitualmente como *tercera ley o postulado de Nernst*.

Postulado IV: La entropía de cualquier sistema se anula cuando

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{X, \{n_j\}} = 0 \quad (T = 0).$$

Formalmente ésta es toda la base necesaria para desarrollar la termodinámica. La solución de cualquier problema estará dada cuando sea conocida la expresión para  $S(U, X, \{n_j\})$ : en ese caso, sólo resta encontrar los parámetros extensivos que la maximizan. Estos estados de equilibrio suelen asociarse con la idea de *estabilidad* que desarrollaremos más adelante. Los estados que maximizan la entropía se mencionan como estados de equilibrio estable, ya que hay otros extremos que, al no ser máximos, son inestables.

También veremos que existen formulaciones alternativas a la maximización de  $S$ . Una de ellas es la de minimizar  $U$ , familiar para algunos enfoques en otras ramas de la física. Como veremos más adelante, cualquiera de estas formulaciones es equivalente a la que hemos presentado aquí.

## 2. Condiciones para el equilibrio

### 2.1. Parámetros intensivos

Como estamos interesados en procesos asociados con los cambios en los parámetros extensivos, trabajamos frecuentemente con la forma diferencial para la ecuación fundamental  $U = U(S, X, \{n_j\})$ :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{X, \{n_j\}} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_{S, \{n_j\}} dX + \sum_{j=1}^r \left(\frac{\partial U}{\partial n_j}\right)_{S, X, \{n_{k \neq j}\}} dn_j.$$

Reconocemos en esta expresión los llamados *parámetros intensivos*

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{X, \{n_j\}} \equiv T, \text{ la temperatura,}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_{S, \{n_j\}} \equiv Y, \text{ el parámetro intensivo asociado con } X \text{ } (-P \text{ para un gas, si } X \text{ es el volumen),}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial n_j}\right)_{S, X, \{n_{k \neq j}\}} \equiv \mu_j, \text{ el potencial químico del componente } j\text{-ésimo.}$$

Como veremos, estas definiciones concuerdan con las nociones que teníamos respecto de  $T$  y  $P$ . Con estas asociaciones podemos reescribir

$$dU = T dS + Y dX + \mu_1 dn_1 + \cdots + \mu_r dn_r$$

Identificamos en esta expresión  $dW = Y dX$  ( $-P dV$  en el caso de un gas), de modo que para números de moles constantes tenemos

$$T dS = dU - dW,$$

de manera que debemos asociar  $dQ \equiv T dS$ . Esta identificación nos indica que el flujo de calor hacia dentro del sistema estará asociado con un aumento en la entropía del mismo.

Los últimos términos de la expresión completa para  $dU$  ( $\mu_j dn_j$ ) representan el aumento de la energía interna asociado con el ingreso de materia al sistema.

## 2.2. Ecuaciones de estado

Como hemos visto,  $T$ ,  $Y$  y  $\{\mu_j\}$  pueden escribirse en términos de  $S, X$  y  $\{n_k\}$  (derivando la ecuación fundamental para  $U$ ). Las relaciones que se obtienen se denominan ecuaciones de estado.

Debe tenerse cuidado con el hecho de que una ecuación de estado no contiene *toda* la información termodinámica posible; sin embargo, el conjunto de todas las ecuaciones de estado equivale a la ecuación fundamental.

El hecho de que la ecuación fundamental sea homogénea de primer orden implica que las ecuaciones de estado son *homogéneas de orden cero*. Por ejemplo,

$$T(\lambda S, \lambda X, \lambda n_1, \dots, \lambda n_r) = T(S, X, n_1, \dots, n_r) .$$

Éste es el verdadero concepto de *intensivo*: en una porción de sistema las variables intensivas valen lo mismo que en todo el sistema (por supuesto, cuando éste es homogéneo). Afortunadamente, esta propiedad concuerda con las ideas previas que teníamos para  $Y$  (en particular  $P$ ),  $T$  e incluso  $\mu_j$ .

Ya hemos dicho que cuando se trabaja con un sistema simple monocomponente, suelen escribirse las ecuaciones fundamentales por mol ( $n = 1$ ), es decir  $u = u(s, x)$ , con  $u = U/n$ ,  $s = S/n$  y  $x = X/n$  ( $v = V/n$ ); de este modo, la forma diferencial será

$$du = T ds + Y dx .$$

Las variables molares  $u, s, x$  suelen referirse como intensivas, aunque debe tenerse presente que la extensividad de las variables originales es el único medio de que se dispone para dar una idea “cuantitativa” acerca de un sistema.

Las ecuaciones de estado pueden obtenerse también a partir de la ecuación fundamental para la entropía. En ese caso, los parámetros intensivos resultan definidos de la forma diferencial

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_{X, \{n_j\}} dU + \left( \frac{\partial S}{\partial X} \right)_{U, \{n_j\}} dX + \sum_{j=1}^r \left( \frac{\partial S}{\partial n_j} \right)_{U, X, \{n_{k \neq j}\}} dn_j ,$$

de manera que

$$\left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_{X, \{n_j\}} = \frac{1}{T} ; \quad \left( \frac{\partial S}{\partial X} \right)_{U, \{n_j\}} = -\frac{Y}{T} ; \quad \left( \frac{\partial S}{\partial n_j} \right)_{U, X, \{n_{k \neq j}\}} = -\frac{\mu_j}{T} .$$

Esta formulación es equivalente a la anterior, y es muy común alternar entre ambas. Cuando es necesario aclarar cuál utilizamos, a esta última la llamamos *representación entropía*, mientras que a la anterior la denominamos *representación energía*.

## 2.3. Equilibrio térmico

Consideremos nuevamente el cilindro cerrado con un pistón rígido e impermeable a la materia y *diatérmico* (permite flujo de calor).  $U^{(1)}$  y  $U^{(2)}$  pueden cambiar cumpliendo la condición  $U^{(1)} + U^{(2)} = \text{cte}$  y tomarán los valores que maximicen  $S = S^{(1)}(U^{(1)}, V^{(1)}, \{n_j^{(1)}\}) + S^{(2)}(U^{(2)}, V^{(2)}, \{n_j^{(2)}\})$ . O sea:

$$\begin{aligned} dS &= 0 = \left( \frac{\partial S^{(1)}}{\partial U^{(1)}} \right)_{V^{(1)}, \{n_j^{(1)}\}} dU^{(1)} + \left( \frac{\partial S^{(2)}}{\partial U^{(2)}} \right)_{V^{(2)}, \{n_j^{(2)}\}} dU^{(2)} \\ \Rightarrow \quad 0 &= \frac{1}{T^{(1)}} dU^{(1)} + \frac{1}{T^{(2)}} dU^{(2)} \end{aligned}$$

y como  $dU^{(2)} = -dU^{(1)}$ , entonces

$$\left( \frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}} \right) dU^{(1)} = 0$$

para  $dU^{(1)}$  arbitrario.

La condición de equilibrio es, entonces:

$$\boxed{\frac{1}{T^{(1)}} = \frac{1}{T^{(2)}}}$$

Si conocemos las ecuaciones fundamentales, para cada subsistema  $1/T$  es función de  $U$ , de manera que la ecuación para el equilibrio relaciona  $U^{(1)}$  con  $U^{(2)}$ , y usando que  $U^{(1)} + U^{(2)} = \text{cte}$  obtenemos los valores para  $U^{(1)}$  y  $U^{(2)}$  en el estado final. La condición de máximo exige además que se cumpla  $d^2S < 0$ ; por ahora no examinaremos ese requisito, aunque lo explotaremos más adelante al estudiar las condiciones de estabilidad termodinámica.

Vale la pena destacar que obtuvimos este resultado sin haber utilizado las ecuaciones fundamentales específicas para el sistema.

Viendo nuestro ejemplo un poco más en detalle, consideremos el caso en que las temperaturas son casi iguales antes de permitir que fluya el calor, con  $T^{(1)} > T^{(2)}$ . Una vez liberada la restricción la entropía busca aumentar:

$$\Delta S \approx \left( \frac{\partial S^{(1)}}{\partial U^{(1)}} \right)_i \Delta U^{(1)} + \left( \frac{\partial S^{(2)}}{\partial U^{(2)}} \right)_i \Delta U^{(2)} > 0,$$

donde el subíndice  $i$  señala que las derivadas se evalúan en los estados iniciales. Entonces

$$\left( \frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}} \right) \Delta U^{(1)} > 0 \quad \Rightarrow \quad \Delta U^{(1)} < 0,$$

o sea, *el calor fluyó del más caliente al más frío* (casualmente, ésta es otra de las formas de enunciar el segundo principio).

Notemos que este resultado no depende de que  $T^{(1)}$  y  $T^{(2)}$  hayan sido parecidas. Si son muy diferentes, puede pensarse en sucesivos procesos infinitesimales en los que los cambios diferenciales de  $U^{(1)}$  y  $U^{(2)}$  se van acomodando para maximizar continuamente la entropía; el proceso completo incluiría integrales, pero cada contribución infinitesimal sería positiva.

Otro aspecto interesante de este resultado es que nuestro concepto intuitivo de temperatura concuerda con la intensividad de nuestra  $T$ , como también ocurre con las nociones de frío y caliente, ya que el calor fluye en la dirección “correcta”. Esto nos permite adoptar como temperatura termodinámica la que hemos introducido a través de las correspondientes ecuaciones de estado.

Las posibles escalas de temperatura ‘absoluta’ coinciden en el valor para  $T = 0$  y sólo difieren en un factor de conversión; en nuestro caso adoptamos la *escala Kelvin*: para el punto triple del agua la temperatura vale 273,16 K.

## 2.4. Equilibrio mecánico

Veamos ahora otro ejemplo de equilibrio en nuestro sistema comprendido en la cavidad cilíndrica, ahora con un pistón diatérmico, impermeable a la materia y móvil. El sistema compuesto está aislado del exterior, de modo que  $U^{(1)} + U^{(2)} = \text{cte}$ , y como el recinto cilíndrico es rígido,  $V^{(1)} + V^{(2)} = \text{cte}$ . Una vez alcanzado el equilibrio, la entropía debe ser máxima:

$$dS = \left( \frac{\partial S^{(1)}}{\partial U^{(1)}} \right)_{V^{(1)}, \{n_j^{(1)}\}} dU^{(1)} + \left( \frac{\partial S^{(2)}}{\partial U^{(2)}} \right)_{V^{(2)}, \{n_j^{(2)}\}} dU^{(2)} + \\ \left( \frac{\partial S^{(1)}}{\partial V^{(1)}} \right)_{U^{(1)}, \{n_j^{(1)}\}} dV^{(1)} + \left( \frac{\partial S^{(2)}}{\partial V^{(2)}} \right)_{U^{(2)}, \{n_j^{(2)}\}} dV^{(2)} = 0$$

Nuevamente, teniendo en cuenta que  $dU^{(2)} = -dU^{(1)}$  y también que  $dV^{(2)} = -dV^{(1)}$ ,

$$dS = \left( \frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}} \right) dU^{(1)} + \left( \frac{P^{(1)}}{T^{(1)}} - \frac{P^{(2)}}{T^{(2)}} \right) dV^{(1)} = 0$$

Como esta expresión debe anularse para  $dU^{(1)}$  y  $dV^{(1)}$  arbitrarios, debe cumplirse

$$\boxed{T^{(1)} = T^{(2)}} \quad \text{y} \quad \boxed{P^{(1)} = P^{(2)}}$$

Nuevamente, ambos resultados coinciden con lo esperado “intuitivamente”. Como en el ejemplo anterior, las ecuaciones logradas permiten obtener la solución formal para el problema, es decir, los valores finales para  $U^{(1)}, V^{(1)}, \{n_j^{(1)}\}, U^{(2)}, V^{(2)}, \{n_j^{(2)}\}$ .

## 2.5. Equilibrio respecto del flujo de materia

Veamos ahora el caso en que el pistón está fijo y además de ser diatérmico es permeable a un tipo de partículas; para fijar ideas elegimos las de tipo 1 ( $n_1$ ). En el equilibrio, nuevamente exigimos que la entropía tome un valor máximo; en este caso, una variación infinitesimal será

$$dS = \frac{1}{T^{(1)}} dU^{(1)} - \frac{\mu_1^{(1)}}{T^{(1)}} dn_1^{(1)} + \frac{1}{T^{(2)}} dU^{(2)} - \frac{\mu_1^{(2)}}{T^{(2)}} dn_1^{(2)} .$$

Las condiciones para nuestro sistema (conjunto) aislado y cerrado implican  $dU^{(2)} = -dU^{(1)}$  y  $dn_1^{(2)} = -dn_1^{(1)}$ , de modo que la condición de extremo puede escribirse como

$$dS = \left( \frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}} \right) dU^{(1)} - \left( \frac{\mu_1^{(1)}}{T^{(1)}} - \frac{\mu_1^{(2)}}{T^{(2)}} \right) dn_1^{(1)} = 0$$

Una vez más,  $dU^{(1)}$  y  $dn_1^{(1)}$  son arbitrarios, por lo que esta condición significa

$$\boxed{T^{(1)} = T^{(2)}} \quad \text{y} \quad \boxed{\mu_1^{(1)} = \mu_1^{(2)}}$$

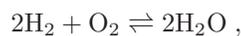
Vemos que, así como la temperatura puede pensarse como un *potencial* en cuanto al flujo de calor y la presión como *potencial* para cambios de volumen, el potencial químico puede interpretarse como un *potencial* para el flujo de materia: una diferencia en el potencial químico provee una “fuerza generalizada” que hace fluir la materia para equilibrar los potenciales. Para verificar en qué dirección ocurre el flujo de materia podemos suponer  $T^{(1)} = T^{(2)}$ , y (como en el análisis sobre flujo de calor) pensamos en un apartamiento pequeño del equilibrio. Como la entropía busca el máximo,

$$dS = \frac{\mu_1^{(2)} - \mu_1^{(1)}}{T} dn_1^{(1)} > 0$$

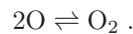
de manera que si  $\mu_1^{(1)} > \mu_1^{(2)} \Rightarrow dn_1^{(1)} < 0$ , es decir que *la materia fluye de mayor a menor potencial químico*. Más adelante veremos que este papel de potencial con respecto al intercambio de materia también se evidencia en las transiciones de fase, así como en las reacciones químicas.

## 2.6. Equilibrio químico

Un análisis muy parecido al anterior se aplica cuando ocurren reacciones químicas. En éstas los números de moles de los componentes van cambiando: algunos crecen a expensas de que otros vayan disminuyendo. Estas relaciones se escriben mediante ecuaciones del tipo



o bien



En la primera reacción los cambios en los números de moles están dados por la relación  $-2:-1:+2$ . En general, para un sistema con  $r$  componentes, se puede escribir

$$0 \rightleftharpoons \sum_{j=1}^r \nu_j A_j , \quad (4)$$

donde  $\nu_j$  es el *coeficiente estequiométrico* de la componente  $A_j$ . En el primero de los ejemplos anteriores, para las componentes  $A_1 = \text{H}_2$ ,  $A_2 = \text{O}_2$  y  $A_3 = \text{H}_2\text{O}$ , corresponden los coeficientes  $\nu_1 = -2$ ,  $\nu_2 = -1$  y  $\nu_3 = +2$ .

Cuando un proceso químico ocurre en una vasija cerrada y adiabática, las variaciones infinitesimales de la entropía son

$$dS = - \sum_{j=1}^r \frac{\mu_j}{T} dn_j ,$$

ya que la energía interna  $U$  y el volumen  $V$  permanecen constantes. Como cualquier cambio debe realizarse manteniendo la relación (4), los cambios en los números de moles de cada componente deben ser proporcionales a los coeficientes estequiométricos; es decir, debe cumplirse que  $dn_j = d\xi \nu_j$ , donde la variable  $\xi$  nos provee una constante de proporcionalidad común para todos los  $j$ . Podemos entonces reescribir

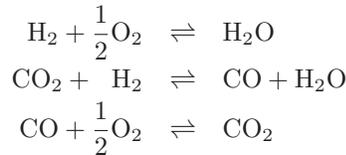
$$dS = -\frac{d\xi}{T} \sum_{j=1}^r \mu_j \nu_j .$$

En el equilibrio estas variaciones deben anularse para  $d\xi$  arbitrario, lo que significa que debe cumplirse

$$\sum_{j=1}^r \mu_j \nu_j = 0$$

es decir, debe anularse la *afinidad*. Esta ecuación permite obtener la solución formal para los  $\{n_k\}$  si se conocen las ecuaciones de estado.

En un ejemplo más completo que los anteriores, consideramos el caso en que  $H_2$ ,  $O_2$  y  $CO_2$  se introducen en nuestra vasija cerrada y aislada. Las reacciones que pueden ocurrir en este caso son tres:



Entonces en el equilibrio debe cumplirse:

$$\begin{cases} \mu_{H_2} + \frac{1}{2}\mu_{O_2} = \mu_{H_2O} \\ \mu_{CO_2} + \mu_{H_2} = \mu_{CO} + \mu_{H_2O} \\ \mu_{CO} + \frac{1}{2}\mu_{O_2} = \mu_{CO_2} \end{cases}$$

Éstas son dos ecuaciones independientes (la primera es la suma de las otras dos). Junto con las cantidades iniciales de  $H_2$ ,  $O_2$  y  $CO_2$  se tienen 5 condiciones para los 5 números de moles finales correspondientes al  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $H_2O$ ,  $CO_2$  y  $CO$ .

Vale la pena destacar que no siempre se fijan  $U$  y  $V$  en una reacción, sino que a menudo suelen controlarse  $T$  y  $P$ . Bajo esas condiciones desarrollaremos más adelante algunas ideas sobre estabilidad respecto de las reacciones químicas.

## 2.7. Ecuación de Euler y relación de Gibbs-Duhem

La propiedad de homogeneidad de primer orden de la ecuación fundamental permite escribir esta relación de una manera muy conveniente. Para ello recordemos que esta homogeneidad significa que

$$U(\lambda S, \lambda X, \{\lambda n_j\}) = \lambda U(S, X, \{n_j\}) .$$

Derivando esta expresión con respecto al parámetro  $\lambda$  se tiene

$$\frac{\partial U(\lambda S, \lambda X, \{\lambda n_j\})}{\partial(\lambda S)} S + \frac{\partial U(\lambda S, \lambda X, \{\lambda n_j\})}{\partial(\lambda X)} X + \sum_{k=1}^r \frac{\partial U(\lambda S, \lambda X, \{\lambda n_j\})}{\partial(\lambda n_k)} n_k = U(S, X, \{n_j\}) .$$

Evaluando en  $\lambda = 1$  se obtiene la *ecuación de Euler*:

$$U = TS + YX + \sum_{k=1}^r \mu_k n_k$$

Puede escribirse la ecuación de Euler en la representación entropía, obteniéndose

$$S = \frac{1}{T}U - \frac{Y}{T}X - \sum_{k=1}^r \frac{\mu_k}{T} n_k$$

A través de estas expresiones puede hallarse una relación entre los parámetros intensivos de un sistema. Para ello tomamos el diferencial de  $U$ :

$$dU = T dS + Y dX + \sum_{k=1}^r \mu_k dn_k + \left( S dT + X dY + \sum_{k=1}^r n_k d\mu_k \right).$$

Como ya conocíamos, la forma diferencial de  $U$  no incluye los términos entre paréntesis, por lo que debe cumplirse la *relación de Gibbs-Duhem*:

$$S dT + X dY + \sum_{k=1}^r n_k d\mu_k = 0$$

Para un sistema gaseoso simple monocomponente, esta relación toma la forma

$$S dT - V dP + n d\mu = 0,$$

o bien, considerando el caso de un mol,

$$d\mu = -s dT + v dP.$$

De esta manera se ve que, en este caso, para determinar completamente nuestro sistema termodinámico, puede reemplazarse la ecuación fundamental por sólo dos ecuaciones de estado, ya que la tercera puede derivarse de la relación de Gibbs-Duhem (o de la extensividad de  $U$  o de  $S$ ). Dicho de otro modo, es suficiente conocer dos ecuaciones de estado cualesquiera para encontrar la ecuación fundamental.

En la representación entropía la relación de Gibbs-Duhem se deduce análogamente, y se escribe

$$U d\left(\frac{1}{T}\right) - X d\left(\frac{Y}{T}\right) - \sum_{k=1}^r n_k d\left(\frac{\mu_k}{T}\right) = 0$$

El uso de esta forma de la relación de Gibbs-Duhem o la anterior es equivalente, y sólo se prefiere una u otra según la conveniencia del problema que se encare.

En un sistema termodinámico cualquiera, el número de parámetros intensivos que pueden variar independientemente constituye el número de *grados de libertad termodinámicos*. Es importante entonces notar que, así como en el ejemplo mencionado más arriba, las ecuaciones de estado correspondientes a un sistema termodinámico cualquiera están siempre conectadas entre sí a través de la relación de Gibbs-Duhem.

Vemos que matemáticamente podemos siempre expresar  $U$  en términos de variables termodinámicas diferentes de  $S, X, \{n_j\}$  haciendo uso de las ecuaciones de estado. Un caso habitual es utilizar  $U$  como función de  $T, X, \{n_j\}$ . Sin embargo, es importante resaltar que ésta no sería una relación fundamental, ya que no contiene toda la información termodinámica posible. Para poner esto en evidencia, notemos que como  $T = (\partial U / \partial S)_{X, \{n_j\}}$ , entonces  $U = U(T, X, \{n_j\})$  es una ecuación en derivadas parciales para  $U$ , de manera que, aunque la integremos, nos faltará conocer funciones indeterminadas que surgen en el proceso de integración.

### 3. Algunos ejemplos de sistemas simples

#### 3.1. Gas ideal

Un gas ideal simple está descrito por las ecuaciones

$$\begin{cases} PV = nRT \\ U = cnRT \end{cases}$$

donde  $c$  es una constante característica del tipo de gas y se involucra a la constante universal de los gases  $R \equiv N_A k_B = 8,3144 \text{ J}/(\text{mol K})$ , siendo  $k_B$  la constante de Boltzmann. Los gases monoatómicos cuyos átomos

se pueden describir como masas puntuales que no interactúan entre sí se comportan siguiendo estas relaciones para temperaturas altas ( $\sim 10^4$  K) y presiones relativamente bajas, valiendo en estos casos  $c = 3/2$ . Hay otros gases reales que bajo ciertas condiciones también satisfacen las ecuaciones anteriores con otros valores para  $c$  ( $5/2, 7/2, \text{etc.}$ ).

A partir de las ecuaciones anteriores puede arribarse a la ecuación fundamental. Como en esas ecuaciones de estado aparece  $U$  explícitamente, resulta natural elegir la representación entropía. Reescribimos las ecuaciones anteriores en la forma

$$\begin{cases} \frac{1}{T} = cR \frac{n}{U} = c \frac{R}{u} \\ \frac{P}{T} = R \frac{n}{V} = \frac{R}{v} \end{cases}$$

Utilizando la relación de Gibbs-Duhem puede obtenerse  $\mu(u, v)$  a partir de estas ecuaciones de estado

$$d\left(\frac{\mu}{T}\right) = u d\left(\frac{1}{T}\right) + v d\left(\frac{P}{T}\right).$$

Reemplazando  $\frac{1}{T}$  y  $\frac{P}{T}$  en términos de  $u$  y  $v$ , reescribimos

$$d\left(\frac{\mu}{T}\right) = u \left(-c \frac{R}{u^2}\right) du + v \left(-\frac{R}{v^2}\right) dv = -cR \frac{du}{u} - R \frac{dv}{v}.$$

Mediante integración directa se obtiene

$$\frac{\mu}{T} - \left(\frac{\mu}{T}\right)_o = -cR \ln \frac{u}{u_o} - R \ln \frac{v}{v_o},$$

donde el subíndice  $o$  señala un estado de referencia. De este modo, estamos en condiciones de escribir la ecuación fundamental usando la relación de Euler

$$S = \frac{1}{T}U + \frac{P}{T}V - \frac{\mu}{T}n,$$

es decir

$$S(U, V, n) = cnR + nR - \left(\frac{\mu}{T}\right)_o n + cnR \ln \left(\frac{U}{U_o} \frac{n_o}{n}\right) + nR \ln \left(\frac{V}{V_o} \frac{n_o}{n}\right),$$

o bien

$$S(U, V, n) = ns_o + nR \ln \left[ \left(\frac{U}{U_o}\right)^c \left(\frac{V}{V_o}\right) \left(\frac{n_o}{n}\right)^{c+1} \right],$$

donde se ha definido  $s_o = (c + 1)R - \left(\frac{\mu}{T}\right)_o$ .

Por supuesto, para llegar a la ecuación fundamental hay varias vías alternativas a la que se eligió aquí. En particular, se puede partir de la forma diferencial para la entropía molar

$$ds = \frac{1}{T} du + \frac{P}{T} dv = cR \frac{du}{u} + R \frac{dv}{v},$$

que también se integra directamente para obtener

$$s = s_o + R \ln \left[ \left(\frac{u}{u_o}\right)^c \left(\frac{v}{v_o}\right) \right],$$

equivalente a la expresión anterior.

En realidad no siempre es posible arribar a ecuaciones diferenciales en las que puedan separarse tan fácilmente las variables. En general, esta limitación es importante y usualmente debe acudir a otras herramientas.

### 3.2. Mezcla de gases ideales

Como en un sistema constituido por una mezcla de gases ideales la temperatura es común a todos los componentes químicos, suele utilizarse la relación  $U = cnRT$  para reescribir la entropía de un gas ideal mono-componente en términos de  $T, V, n$ :

$$S = ns_o + ncR \ln \frac{T}{T_o} + nR \ln \frac{V}{nv_o} .$$

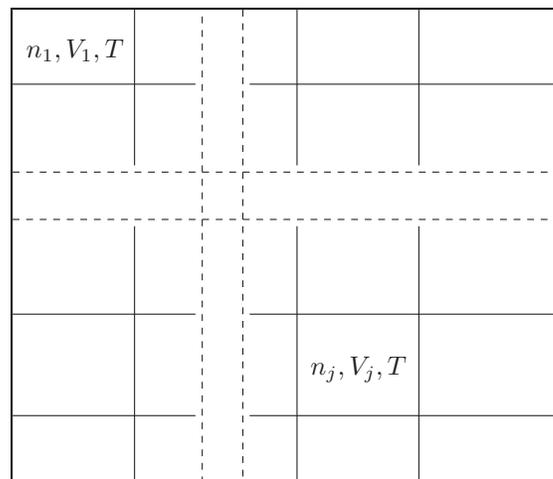
Esta expresión permite reconocer la dependencia de la entropía con  $T, v = V/n$  y  $n$ , de manera que la extensividad se manifiesta en el factor  $n$  y el resto de la dependencia involucra a las magnitudes “intensivas”  $T$  y  $v$ . En el caso de una mezcla de gases, a la componente  $j$ -ésima corresponderán los respectivos parámetros  $n_j, s_{j_o}, c_j$ , de modo que para el sistema conjunto simplemente utilizamos la aditividad de la entropía escribiendo

$$S = \sum_{j=1}^r \left( n_j s_{j_o} + n_j c_j R \ln \frac{T}{T_o} + n_j R \ln \frac{V}{n_j v_o} \right) .$$

En este paso se ha perdido la dependencia explícita con el volumen molar global. Sin embargo, sumando y restando  $n_j R \ln n$  y reagrupando, esta relación puede reescribirse como

$$S = \sum_{j=1}^r n_j s_{j_o} + \left( \sum_{j=1}^r n_j c_j \right) R \ln \frac{T}{T_o} + nR \ln \frac{v}{v_o} - R \sum_{j=1}^r n_j \ln \frac{n_j}{n} .$$

El último término de esta expresión se denomina *entropía de mezcla*, y es mayor que 0, ya que  $n$  es mayor que cada uno de los  $n_j$  (¡salvo cuando  $r = 1$ !). Para comprender mejor su significado, conviene notar que se ha expresado la entropía como la suma de términos que dependen de  $T, V/n, n_j$  más el término que llamamos entropía de mezcla. Puede pensarse que los primeros términos corresponden a la composición de  $r$  recipientes distintos, donde el  $j$ -ésimo recipiente contiene gas de tipo  $j$  *puro* a temperatura  $T$ , en un volumen  $V_j = (n_j/n)V$  (de manera que  $\sum V_j = V$ ). De este modo todos los volúmenes molares  $v_j$  son iguales al volumen molar  $v$  que resulta de mezclar los distintos componentes, ya que  $V_j/n_j = V/n$ . En la situación inicial, la entropía sólo debe incluir los primeros términos, y cuando se permite que los gases se mezclen, aparece el último término, que justamente indica el aumento de la entropía por tener los gases mezclados.



#### 3.2.1. Paradoja de Gibbs

Esta formulación puede ser engañosa, ya que nos permite caer en una contradicción, conocida como *paradoja de Gibbs*. Si pensamos en el caso de dos recipientes que contienen gases de tipo 1 y 2, con  $n_1/V_1 = n_2/V_2 = n/V$ , al permitir que éstos ocupen todo el volumen  $V$  el último término representa el aumento de entropía por mezclarse, como se ha enunciado más arriba. Sin embargo, esto sucede también en el caso en que los gases son idénticos, aun cuando sabemos que termodinámicamente el gas no ha cambiado. La explicación para esta paradoja sólo se consigue a través del análisis de *partículas indistinguibles*, y es tema de discusión en el marco de la mecánica estadística. Momentáneamente podemos decir que alcanza con tener la precaución de reconocer cuándo ocurren cambios macroscópicos en un sistema termodinámico a causa de permitir que partes del mismo se “mezclen”.

### 3.3. Fluido ideal de Van der Waals

Los gases reales se comportan como gases ideales sólo a bajas densidades. Una mejor descripción se logra utilizando la ecuación de estado

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2},$$

donde  $a$  y  $b$  son constantes características de cada gas. Esta ecuación representa cualitativamente bien el comportamiento de muchos fluidos, e incluso resulta adecuada para incluir la transición de fase líquido-gas. En realidad esta expresión surge como modificación a la ecuación para los gases ideales. El parámetro  $b$  contempla la primera corrección, que surge a raíz de que las moléculas de un gas no son masas puntuales, sino que cada una ocupa cierto volumen  $b/N_A$ ; de este modo el volumen disponible para cada partícula no es el volumen  $V$  del recipiente, sino que es reducido a  $V - nb$ . La segunda corrección ( $a/v^2$ ) está relacionada con la interacción entre las moléculas: cerca de las paredes del recipiente las moléculas no experimentan una fuerza resultante nula, sino que son atraídas por el resto de las moléculas hacia el interior. Esta reducción de la presión debe ser proporcional al número de pares de moléculas interactuantes, o sea al cuadrado del número de moléculas por unidad de volumen  $1/v^2$ .

Para definir completamente nuestro sistema debemos agregar a la ecuación de estado “mecánica” una ecuación de estado “térmica”. Es decir, contamos con la ecuación

$$\frac{P}{T} = \frac{R}{v-b} - \frac{a}{v^2} \frac{1}{T}$$

y nos falta una relación del tipo

$$\frac{1}{T} = f(u, v)$$

para poder integrar  $ds = \frac{1}{T} du + \frac{P}{T} dv$ . Para construir esta relación, notemos que para que  $ds$  sea un diferencial exacto, debe cumplirse

$$\frac{\partial^2 s}{\partial u \partial v} = \frac{\partial}{\partial v} \left( \frac{1}{T} \right)_u = \frac{\partial}{\partial u} \left( \frac{P}{T} \right)_v = -\frac{a}{v^2} \frac{\partial}{\partial u} \left( \frac{1}{T} \right)_v.$$

Como

$$\frac{\partial}{\partial v} = -\frac{1}{v^2} \frac{\partial}{\partial(1/v)}$$

la igualdad anterior puede escribirse

$$\frac{\partial}{\partial(1/v)} \left( \frac{1}{T} \right)_u = \frac{\partial}{\partial(u/a)} \left( \frac{1}{T} \right)_v,$$

es decir que  $1/T$  depende de las variables  $1/v$  y  $u/a$  de manera tal que al derivar con respecto a cada una de ellas se obtiene la misma expresión. Esto puede suceder si  $1/T$  es función sencilla de  $1/v + u/a$ . Como buscamos corregir la expresión que teníamos para el gas ideal, para el que se cumple  $1/T = cR/u$ , lo más natural parece ser adecuarla escribiendo

$$\frac{1}{T} = \frac{cR}{u + \frac{a}{v}}.$$

Con esta segunda ecuación de estado se completa la descripción para el *fluido de Van der Waals*. Combinando las dos ecuaciones de estado puede escribirse la relación mecánica en términos de  $u$  y  $v$ :

$$\frac{P}{T} = \frac{R}{v-b} - \frac{acR}{uv^2 + av}.$$

Ahora sí, estamos en condiciones de integrar la expresión diferencial para  $ds$ . Queda como ejercicio mostrar que la ecuación fundamental resulta

$$S = nR \ln \left[ (v-b) \left( u + \frac{a}{v} \right)^c \right] + ns_o.$$

Al igual que en el caso del gas ideal, esta ecuación fundamental no satisface el postulado de Nernst (las dos verificaciones se dejan también como ejercicios). Esto significa que no puede esperarse una buena descripción termodinámica a bajas temperaturas, lo que no implica ningún contratiempo, ya que de antemano sabíamos que ésta era una limitación para ambos modelos.

El último comentario que hacemos sobre el fluido de Van der Waals es que la descripción que se logra presenta regiones “inestables” para ciertas temperaturas. Como veremos más adelante, esto significa que el fluido se separa espontáneamente en dos fases, una líquida y otra gaseosa.

### 3.4. Radiación electromagnética

Si las paredes de una cavidad vacía se mantienen a temperatura constante, ese recipiente se transforma en un repositorio de energía electromagnética. Las ecuaciones de estado para este sistema están dadas por la “ley de Stefan-Boltzmann”:

$$\begin{cases} U = bVT^4 & b = 7,56 \cdot 10^{-16} \text{ J}/(\text{m}^3\text{K}^4) \\ P = \frac{U}{3V} \end{cases}$$

Estas ecuaciones de estado empíricas son funciones de  $U$  y  $V$  pero no de  $n$ . Esto se debe a que en nuestra cavidad vacía no hay partículas que se conserven para asociar con algún parámetro  $n$ . Más adelante veremos que en virtud de que los cuantos de radiación no poseen masa, el potencial químico asociado con ellos es cero. Por eso tendremos  $S = S(U, V)$  dependiente de sólo dos parámetros extensivos. En la correspondiente ecuación de Euler reemplazamos  $1/T$  y  $P/T$ :

$$S = b^{1/4} \left(\frac{V}{U}\right)^{1/4} U + \frac{1}{3} b^{1/4} \left(\frac{U}{V}\right)^{3/4} V \quad \Rightarrow \quad S = \frac{4}{3} b^{1/4} U^{3/4} V^{1/4}.$$

### 3.5. Banda de goma

Este sistema está conformado por un manojito de moléculas de polímeros encadenados. Las cantidades macroscópicas de interés son la longitud  $L$ , la tensión  $\tau$  aplicada en los extremos, la temperatura  $T$  y la energía interna  $U$ . El número de moléculas monoatómicas podría asociarse con el parámetro  $n$ ; como en general este número no cambia, por el momento no lo tendremos en cuenta.

El trabajo mecánico que puede realizarse sobre nuestro sistema conjuga la acción de la tensión en los extremos con el estiramiento  $dL$  del sistema, es decir,  $dW = \tau dL$ ; equivalentemente, podemos pensar que asociamos el par de variables  $X \leftrightarrow L$  y  $Y \leftrightarrow \tau$ .

Las determinaciones experimentales indican por un lado que si se mantiene  $L$  constante,  $\tau$  aumenta linealmente con  $T$ ; en segundo lugar, se observa que  $U$  no depende de  $L$  cuando se mantiene  $T$  constante. De esta última evidencia puede esperarse que se cumpla la relación  $U = cL_oT$  (respetando la dependencia de  $\tau$  con  $T$ ), donde  $c$  es una constante y  $L_o$  la longitud de la banda sin someter a ninguna tensión.

Para  $L_o < L < L_1$ , donde  $L_1$  es el límite elástico para el sistema, una relación lineal entre la tensión y la longitud estará representada como

$$\tau = bT \frac{L - L_o}{L_1 - L_o},$$

donde  $b$  es una constante. Se propone esta relación lineal simplemente porque acompaña los modelos elásticos más sencillos, que a su vez concuerdan con la evidencia experimental. Entonces podemos escribir

$$dS = \frac{1}{T} dU - \frac{\tau}{T} dL = cL_o \frac{dU}{U} - b \frac{L - L_o}{L_1 - L_o} dL,$$

de manera que integrando obtenemos

$$S = S_o + cL_o \ln \frac{U}{U_o} - \frac{b}{2(L_1 - L_o)} (L - L_o)^2.$$

A pesar de haber construido nuestra descripción a partir de evidencias simples, este modelo representa bastante bien las propiedades empíricas observadas en este tipo de sistemas.

### 3.6. Sistemas magnéticos

Para introducir algunas ideas elementales sobre sistemas magnéticos, analizaremos el caso de materiales homogéneos e isotrópicos, restringiéndonos a sustancias diamagnéticas o paramagnéticas (o sea, el momento magnético se anula cuando el campo externo se hace cero).

La variable extensiva asociada con el trabajo magnético sobre nuestro sistema es el momento magnético total  $M$ , mientras que la correspondiente variable intensiva debe tomarse como la inducción magnética externa  $B_e$ ; de esta manera queda excluida la energía requerida para la creación del campo en el vacío. La ecuación de Euler en estos casos se escribirá

$$U = TS - PV + B_e M + \mu n$$

y la relación de Gibbs-Duhem,

$$S dT - V dP + M dB_e + n d\mu = 0 .$$

Por supuesto, en muchos casos los cambios de presión no afectan al sistema y por lo tanto el segundo término debe omitirse ya que no interviene en los intercambios de energía interna que puedan ocurrir.

Los sistemas magnéticos tienen la particularidad de que la variable extensiva  $M$  no puede controlarse experimentalmente, es decir, no pueden imponerse restricciones para fijar su valor, a diferencia de lo que ocurre con el volumen en los sistemas gaseosos. Esto no significa ningún impedimento en cuanto al formalismo que se puede desarrollar para estos sistemas, aunque veremos más adelante que como lo más común es controlar el campo externo  $B_e$ , típicamente deberemos tener en cuenta el acoplamiento con el exterior para conseguir esa condición.

Un ejemplo simple de ecuación fundamental (que quizás no representa ningún sistema magnético real) es

$$U = nRT_o \exp \left[ \frac{S}{nR} + \frac{M^2}{n^2 m_o^2} \right] ,$$

donde  $T_o$  y  $m_o$  son constantes positivas. Como ejercicio, se propone encontrar las ecuaciones de estado que dan  $T(S, M, n)$ ,  $B_e(S, M, n)$  y  $\mu(S, M, n)$ . A partir de las relaciones encontradas, puede también verificarse la ecuación de Euler.

### 3.7. Capacidades caloríficas y otras derivadas

Las segundas derivadas de la ecuación fundamental son físicamente importantes, ya que describen propiedades intrínsecas de los materiales que a menudo pueden medirse directamente.

El *coeficiente de expansión térmica* se define como

$$\alpha \equiv \frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,n} .$$

La *compresibilidad isotérmica* representa la respuesta con que un sistema modifica su volumen al someterlo a cambios de presión manteniendo la temperatura constante

$$\kappa_T \equiv -\frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial P} \right)_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T,n} ,$$

mientras que la *compresibilidad adiabática* señala los cambios de volumen como consecuencia de modificar la presión cuando el sistema no altera su entropía

$$\kappa_S \equiv -\frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial P} \right)_S = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_{S,n} .$$

La *capacidad calorífica molar* indica la cantidad de calor que un mol debe absorber para elevar su temperatura un grado. Las más comunes son la *capacidad calorífica molar a presión constante*

$$c_P \equiv T \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_P = \frac{T}{n} \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{P,n} = \frac{1}{n} \left( \frac{dQ}{dT} \right)_{P,n}$$

y la *capacidad calorífica molar a volumen constante*

$$c_v \equiv T \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_v = \frac{T}{n} \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,n} = \frac{1}{n} \left( \frac{dQ}{dT} \right)_{V,n} .$$

Como estas cantidades pueden asociarse con derivadas segundas, muchas de estas magnitudes están relacionadas entre sí. Un ejemplo directo es la identidad

$$\left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_{S,n} = - \left( \frac{\partial P}{\partial S} \right)_{V,n} ,$$

que se deduce del hecho de que

$$\frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right) = \frac{\partial}{\partial S} \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right) .$$

La condición anterior en general se expresa como

$$\left(\frac{\partial T}{\partial X}\right)_{S,n} = \left(\frac{\partial Y}{\partial S}\right)_{X,n},$$

de donde puede hallarse la relación (ejercicio)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_{T,n} = -\left(\frac{\partial Y}{\partial T}\right)_{X,n},$$

lo que nos permite demostrar la identidad (otro ejercicio)

$$\left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_{T,n} = Y - T \left(\frac{\partial Y}{\partial T}\right)_{X,n}.$$

En particular, más adelante veremos que las magnitudes definidas aquí satisfacen las relaciones

$$c_P = c_v + \frac{TV\alpha^2}{n\kappa_T} \quad \text{y} \quad \kappa_T = \kappa_S + \frac{TV\alpha^2}{nc_P}.$$

## 4. Procesos reversibles y trabajo máximo

### 4.1. Procesos cuasiestáticos y reversibles

Para describir adecuadamente los posibles procesos para un sistema macroscópico, debemos dar una correcta descripción de los estados termodinámicos que éste puede alcanzar. Con este fin se define como *espacio de configuraciones termodinámicas* para un sistema simple al espacio generado por la entropía  $S$  y los parámetros extensivos  $U, X, \{n_j\}$ . De este modo la ecuación fundamental  $S = S(U, X, \{n_j\})$  define una hipersuperficie en este espacio que, entre otras condiciones, debe cumplir

$$\frac{\partial S}{\partial U} \equiv \frac{1}{T} > 0.$$

Por definición, cada punto de esa hipersuperficie representa un estado de equilibrio. Del mismo modo, los estados de no equilibrio no existen en el espacio de configuraciones, simplemente porque no están definidas las correspondientes variables termodinámicas.

Cuando tenemos un sistema compuesto, el espacio de configuraciones termodinámicas está generado por  $S$  y por  $U^{(k)}, X^{(k)}, \{n_j^{(k)}\}$ , donde  $k$  barre todos los subsistemas que integran al sistema conjunto. En este caso existen otras alternativas para definir el espacio de configuraciones, siendo la más común reemplazar la ‘terna’  $U^{(\ell)}, X^{(\ell)}, \{n_j^{(\ell)}\}$  para un dado  $\ell$  por los parámetros extensivos para el sistema conjunto  $U^{(\text{total})}, X^{(\text{total})}, \{n_j^{(\text{total})}\}$ , dejando todos los otros parámetros inalterados. Por ejemplo, en un sistema gaseoso de dos componentes químicos, se pueden escoger  $S, U^{(1)}, V^{(1)}, \{n_j^{(1)}\}$  y  $U^{(\text{total})}, V^{(\text{total})}, \{n_j^{(\text{total})}\}$ .

Un *proceso cuasiestático* se corresponde con una curva que yace en la hipersuperficie  $S = S(U, X, \{n_j\})$ , es decir, es una sucesión densa de estados de equilibrio. Por supuesto, ésta es una idealización, ya que los procesos reales siempre involucran estados intermedios que están fuera del equilibrio. En un proceso cuasiestático no interesa el tiempo requerido para llevarlo a cabo, sino la sucesión de estados de equilibrio que lo compone. En un proceso real, en cambio, el tiempo es justamente lo que limita el equilibrio de los estados intermedios. Cada vez que producimos un cambio debemos esperar un intervalo necesario para que se eliminen turbulencias, se homogeneice el sistema, etc. Este *tiempo de relajación* está relacionado con diferentes características del sistema y siempre es una fuerte restricción para alcanzar el equilibrio.

Es importante notar que las identificaciones que hacemos para el trabajo mecánico sobre el sistema como  $Y dX$  ( $-P dV$  en el caso de un gas) y de  $T dS$  como calor absorbido son válidas sólo para procesos cuasiestáticos, y debe tenerse la correspondiente precaución en otros casos.

En un sistema aislado, los sucesivos procesos infinitesimales deben ocurrir siempre haciendo incrementar la entropía y resultan de liberar diferentes restricciones para cada paso. De este modo hay una “direccionalidad” que lleva de estados de entropía más baja a otros de entropía más alta, y que hace que estos procesos se denominen *irreversibles*. El caso límite de proceso cuasiestático para el cual el aumento de entropía tiende a cero se llama proceso *reversible*.

## 4.2. Aprovechamiento del flujo de calor

Los procesos de transformación de energía calórica en mecánica o viceversa deben ser tales que hagan crecer la entropía o a lo sumo la mantengan constante. Esta limitación ha frustrado numerosos inventos que pretendían el mejor aprovechamiento de la energía calórica para activar motores, pero su funcionamiento resulta imposible ya que violaría el segundo principio de la termodinámica.

Para facilitar la comprensión del problema, veamos un primer ejemplo en el cual se dispone de dos sistemas idénticos ① y ② de volumen y capacidades caloríficas  $C$  constantes, que sólo pueden recibir energía en forma de calor (no puede realizarse trabajo mecánico sobre ellos). Las temperaturas iniciales de estos sistemas son  $T_{10}$  y  $T_{20} (> T_{10})$ , y se desea aprovechar el flujo de calor para activar un motor (cíclico) que entregue trabajo mecánico. La pregunta que nos hacemos es: *¿cuál es el máximo trabajo que puede producirse?*

Para contestar esta pregunta, comencemos notando que al interesarnos por motores que realizan ciclos completos, sus estados inicial y final serán idénticos. Esto significa que luego del proceso buscado, la energía interna del motor tendrá el mismo valor que al principio, por lo que  $\Delta U_m = 0$ . Por otro lado, como los sistemas ① y ② sólo pueden recibir energía en forma de calor, para el sistema conjunto el cambio de la energía interna será

$$\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 = 2C T_f - C(T_{10} + T_{20}),$$

donde  $T_f$  es la temperatura final a que arriban ambos sistemas. Si  $W'$  representa el trabajo realizado por el motor, la primera ley para el sistema conjunto exige que  $-W' = \Delta U$ , ya que el sistema conjunto no recibe calor del exterior, y el trabajo realizado sobre el motor es  $-W'$ . Por consiguiente,

$$W' = C(T_{10} + T_{20}) - 2C T_f.$$

De aquí vemos que para maximizar  $W'$  debe minimizarse  $T_f$ . Asimismo, si deseamos extraer trabajo de este sistema, exigimos  $W' \geq 0$ , lo que impone la cota superior  $T_f \leq (T_{10} + T_{20})/2$ .

Por otro lado, como el motor vuelve al estado inicial, su entropía no cambia, de modo que la variación de entropía del sistema conjunto está dada por  $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2$ . Podemos evaluar estas variaciones de entropía,

$$dS_1 = \frac{dQ}{T_1} = C \frac{dT_1}{T_1} \quad \Rightarrow \quad \Delta S_1 = C \ln \frac{T_f}{T_{10}}.$$

Con el mismo procedimiento evaluamos  $\Delta S_2$ , de manera que

$$\Delta S = C \ln \frac{T_f^2}{T_{10} T_{20}}.$$

Los valores posibles para  $T_f$  estarán dominados por el hecho de que debe cumplirse  $\Delta S \geq 0$ , o sea que el mínimo  $T_f^*$  ocurre para  $\Delta S = 0$ , lo que equivale a

$$T_f^* = \sqrt{T_{10} T_{20}}.$$

Reemplazando en la expresión para  $W'$  obtenemos el máximo trabajo  $W^*$  que buscamos:

$$W^* = C \left( T_{10} + T_{20} - 2\sqrt{T_{10} T_{20}} \right)$$

Notemos que  $W^* < C(T_{20} - T_{10})$ , que es todo el calor que podría fluir si el sistema caliente descendiera su temperatura hasta alcanzar la del más frío (la verificación de esta desigualdad se deja como ejercicio).

De las expresiones anteriores se deduce que  $W'$  decrece cuando crece  $T_f$ , resultando  $W'_{\min}$  para el máximo valor de  $T_f \leq (T_{10} + T_{20})/2$ . En efecto, esto ocurre cuando simplemente se ponen en contacto ① y ②, que casualmente corresponde al máximo aumento de entropía (con  $W' \geq 0$ ).

Vale la pena hacer hincapié en el hecho de que si bien  $\Delta S_1 > 0$ ,  $S_2$  disminuyó a lo largo del proceso analizado. Esto no implica ningún inconveniente con los postulados que hemos introducido, ya que el sistema como un todo aumentó su entropía (o la mantuvo constante).

En este ejemplo se ha puesto en evidencia que el aprovechamiento máximo del flujo de calor como trabajo mecánico ocurre cuando la entropía se mantiene constante. Por este motivo suelen asociarse los crecimientos de la entropía con el “desaprovechamiento” del flujo de energía calórica.

### 4.3. Flujo espontáneo de calor

En general, cuando permitimos que fluya calor entre dos cuerpos de capacidades caloríficas  $C_1$  y  $C_2$  independientes de la temperatura, tendremos

$$\Delta S_1 = C_1 \ln \frac{T_f}{T_{10}} \quad \text{y} \quad \Delta S_2 = C_2 \ln \frac{T_f}{T_{20}} .$$

En este caso,  $W' = 0$  y  $\Delta U = C_1 (T_f - T_{10}) + C_2 (T_f - T_{20}) = 0$ , es decir

$$T_f = \frac{C_1 T_{10} + C_2 T_{20}}{C_1 + C_2} \quad \text{y} \quad \Delta S = \ln \left( \frac{T_f^{C_1+C_2}}{T_{10}^{C_1} T_{20}^{C_2}} \right) .$$

Se puede mostrar que siempre se cumple  $\Delta S \geq 0$ . Nuevamente, en este ejemplo se ve que si bien  $\Delta S_2 < 0$ ,  $\Delta S_1 > 0$  de manera que la entropía total aumenta.

### 4.4. Teorema de trabajo máximo

Se desea llevar un sistema de un estado  $A$  a otro  $B$  y se dispone de dos sistemas auxiliares: uno que sólo puede intercambiar trabajo, y otro que sólo puede intercambiar calor. El teorema que presentamos aquí establece que *el trabajo entregado es máximo (y el calor entregado, mínimo) cuando el proceso  $A \rightarrow B$  es reversible*.

Este teorema generaliza el resultado obtenido en el ejemplo que dimos más arriba (§ 4.2). Para demostrarlo, comencemos notando que las variaciones de energía interna y de entropía del sistema serán iguales para todos los procesos que tengan como estados inicial y final a los estados  $A$  y  $B$ , ya que tanto  $U$  como  $S$  son funciones de estado. Podemos pensar que cada proceso está conformado por una sucesión de procesos infinitesimales, de manera que

$$\Delta U_{AB} = \int_A^B dU \quad \text{y} \quad \Delta S_{AB} = \int_A^B dS .$$

Como esto vale para cualquier proceso, centramos la atención en un proceso infinitesimal particular de esta sucesión posible. En ese caso la primera ley puede escribirse como  $dU = \delta Q + \delta W = -\delta Q' - \delta W'$ , donde  $\delta Q'$  y  $\delta W'$  son los diferenciales de calor y de trabajo *entregados por* el sistema a los sistemas auxiliares. La variación de entropía del conjunto (que puede considerarse como un sistema aislado) es

$$dS_{\text{total}} = dS + \frac{\delta Q'}{T_Q} \geq 0 ,$$

donde  $T_Q$  señala la temperatura del sistema auxiliar al que se entrega calor. Esto significa que debe cumplirse

$$-\delta Q' \leq T_Q dS ,$$

de modo que reescribimos la primera ley como

$$\delta W' \leq T_Q dS - dU .$$

Esta condición impone una cota superior para  $\delta W'$ . El máximo se dará cuando valga la igualdad, y esto ocurrirá para un proceso *reversible*, ya que en ese caso  $dS_{\text{total}} = 0$ .

Formalmente, esto es lo que queríamos demostrar. En el caso en que el proceso es reversible, de la expresión anterior podemos evaluar cuánto resulta el máximo trabajo que puede extraerse del sistema analizado:

$$W'_{\text{max}} = \int_A^B T dS - \Delta U_{AB} .$$

### 4.5. Rendimiento de máquinas

Cuando una máquina térmica realiza un ciclo infinitesimal *reversible* extrayendo una cantidad de calor  $\delta Q_2$  de un sistema caliente a  $T_2$  y entregando una cantidad  $\delta Q'_1$  a un sistema más frío a  $T_1$ , y realizando una cantidad de trabajo  $\delta W'$ , debe cumplirse la igualdad

$$\delta Q_2 - \delta Q'_1 - \delta W' = 0 .$$

Estas tres cantidades son positivas, de manera que se ve fácilmente que  $dW' < dQ_2$ . Por otro lado, como el sistema conjunto está aislado y el proceso es reversible,

$$dS_1 + dS_2 = 0.$$

Para estas máquinas termodinámicas es de interés la relación entre la energía  $dW'$  aprovechada como trabajo y la energía  $dQ_2$  “consumida” de la fuente caliente en forma de calor. Definimos entonces la *eficiencia* de una máquina termodinámica como el cociente entre estas dos cantidades:

$$\varepsilon = \frac{dW'}{dQ_2}$$

Como  $dW' = dQ_2 + dQ_1$ , podemos reescribir

$$\varepsilon = \frac{dQ_2 + dQ_1}{dQ_2} = 1 + \frac{T_1 dS_1}{T_2 dS_2},$$

y en virtud de que  $dS_1 = -dS_2$  obtenemos

$$\varepsilon = 1 - \frac{T_1}{T_2}.$$

Como dijimos anteriormente, se cumple que  $\varepsilon < 1$ , pudiendo valer 1 sólo en aquellos casos en que  $T_1 = 0$ , aunque puede verse que los ciclos que incluyen “isotermas a 0 K” no son posibles.

Un *refrigerador* es una máquina térmica operada en sentido inverso: extrae calor de la fuente fría y entrega calor al ambiente (caliente). El desafío en este caso es consumir el mínimo trabajo para realizar este cometido (en general es energía extraída de la red eléctrica).

De manera análoga a lo introducido para las máquinas térmicas, se define como *rendimiento de una máquina frigorífica* a la relación entre el calor extraído de la fuente fría y la energía (por ejemplo, eléctrica) consumida:

$$\eta = \frac{dQ_1}{dW} = \frac{T_1}{T_2 - T_1}.$$

Reescribiendo las expresiones anteriores para este caso, puede verse que ahora  $\eta$  no necesariamente será menor que 1.

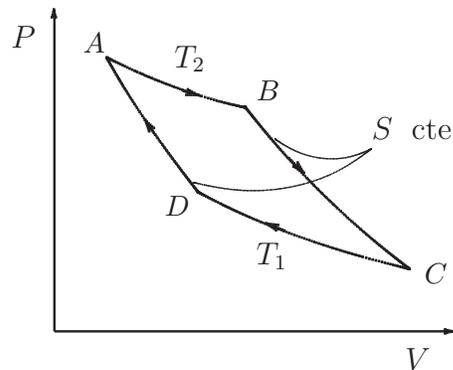
Una máquina similiar al refrigerador es la llamada *bomba de calor*: también es una máquina térmica operada en sentido inverso, pero el objetivo ahora no es enfriar un sistema frío, sino calentar un ambiente o una vivienda consumiendo energía de la red eléctrica y extrayendo calor de un sistema más frío (el exterior de la vivienda). Puede también definirse un rendimiento para estas máquinas, aunque no seguiremos hincapiando con eso.

## 4.6. Máquina de Carnot

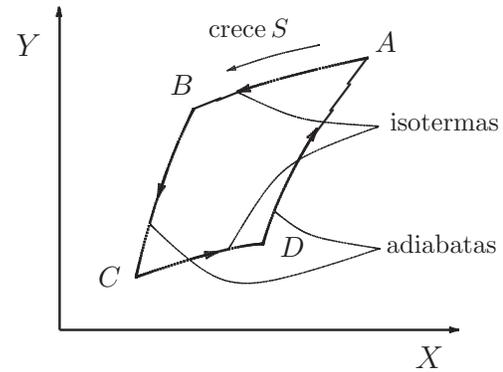
Las máquinas de Carnot son máquinas cíclicas ideales que se han estudiado siempre con asiduidad debido a su relevancia histórica, pero sobre todo porque ayudan a comprender mejor ciertos aspectos importantes de la termodinámica.

Estas máquinas constan de dos reservorios de calor a temperaturas  $T_1$  y  $T_2 (> T_1)$ , y un sistema auxiliar que se utiliza para extraer calor del reservorio “caliente” a  $T_2$ , transformándolo en trabajo mecánico  $W'$  y entregando calor sobrante a  $T_1$ . El gráfico contiguo corresponde a un ciclo completo de una máquina cuyo sistema auxiliar es un gas.

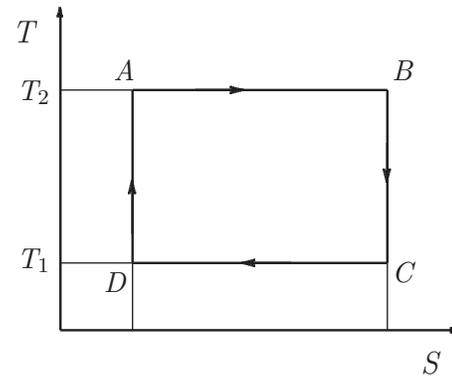
El primer proceso se inicia en el estado  $A$  y consiste de una expansión isotérmica en contacto con el reservorio a  $T_2$  hasta llegar al estado  $B$ ; durante esta expansión se absorbe una cantidad de calor  $Q_2$ . A continuación se aísla térmicamente el sistema para realizar una expansión adiabática hasta el estado  $C$ . Luego se comprime el sistema hasta el estado  $D$ , manteniéndolo en contacto con el reservorio a  $T_1$ , de manera que se entrega al mismo una cantidad de calor  $Q_1'$ . El último proceso de cada ciclo se realiza aislando nuevamente el sistema, comprimiéndolo hasta retornar al estado inicial  $A$ .



Las máquinas de Carnot no necesariamente utilizan un gas como sistema auxiliar. En el caso general se tiene una variable intensiva  $Y$  asociada con una variable extensiva  $X$  característica del sistema, de manera que el diagrama correspondiente al ciclo de Carnot en esta representación tendrá el aspecto cualitativo que se muestra en la figura. Tanto en el diagrama anterior como en este último, el área encerrada por la curva debe representar el trabajo  $W'$  realizado por el sistema auxiliar. En el caso general esa área ilustra el valor de la integral  $-\oint Y dX$ , mientras que para el caso de un gas debe representar la integral  $+\oint P dV$ . Es evidente entonces que el sentido de los ciclos en los diagramas debe ser opuesto, ya que el trabajo realizado por el sistema en ambos casos debe ser positivo.



Es frecuente también representar el ciclo de Carnot en el plano  $T$ - $S$ . En este caso el diagrama resulta especialmente simple, ya que —como hemos dicho— los procesos se realizan a  $T$  constante o  $S$  constante. El área que encierra el ciclo en este diagrama representa la cantidad neta de calor absorbida por el sistema auxiliar. De todos modos, debido a que el sistema realiza un ciclo regresando al estado inicial,  $\Delta U = 0$  lo que implica que el área mencionada debe coincidir con la correspondiente a la representación anterior, ya que debe cumplirse  $\Delta Q = W'$ .



En cualquiera de estas representaciones puede verse que

$$\begin{aligned} Q_2 &= T_2(S_B - S_A) \equiv T_2\Delta S \\ Q_1 &= T_1(S_D - S_C) = -T_1\Delta S \end{aligned}$$

de manera que

$$W' = Q_1 + Q_2 = (T_2 - T_1)\Delta S.$$

El rendimiento de la máquina de Carnot es entonces

$$\varepsilon = \frac{W'}{Q_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2},$$

es decir, el mismo rendimiento que el de las máquinas infinitesimales que vimos en la sección anterior.

Las máquinas de Carnot son las máquinas térmicas más eficientes que pueden operar entre dos temperaturas determinadas (¡en particular porque son reversibles!). Este resultado se había analizado en cursos anteriores: si existiera una máquina térmica más eficiente que la de Carnot podría utilizársela en conjunción con esta última operada en sentido inverso; el trabajo producido por la máquina *super-eficiente* puede emplearse para operar la de Carnot, haciendo fluir calor de una fuente fría a una fuente caliente como único resultado de nuestro proceso, violando así uno de los enunciados de la segunda ley de la termodinámica.

Vale la pena notar que las máquinas reales nunca alcanzan la eficiencia termodinámica ideal, valiendo en los casos más favorables un 40% de ésta. Sin embargo, el valor de la eficiencia ideal se utiliza habitualmente como referencia en el diseño de motores.

Vemos que las máquinas de Carnot proveen un medio para medir la temperatura. Hasta el momento sólo la habíamos definido como la derivada de una función abstracta, la entropía. Ahora podemos utilizar el hecho de que

$$\varepsilon = \frac{W'}{Q_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

para determinar cocientes de temperaturas a través de la medición de  $W'$  y  $Q_2$ . El hecho de que sólo se midan cocientes de temperaturas significa que las escalas termodinámicas sólo pueden diferir en una constante multiplicativa. Como habíamos dicho antes, lo usual es adoptar la *escala Kelvin*, que toma como punto de referencia 273,16 K para el punto triple del agua (coexistencia de fase gaseosa, líquida y sólida).

De la misma manera pueden medirse diferencias de entropía, lo cual dejaría indeterminada una constante aditiva para  $S$ ; no obstante, teniendo en cuenta el postulado de Nernst, los respectivos valores quedan completamente determinados, ya que para  $T = 0$  debe valer  $S = 0$ .

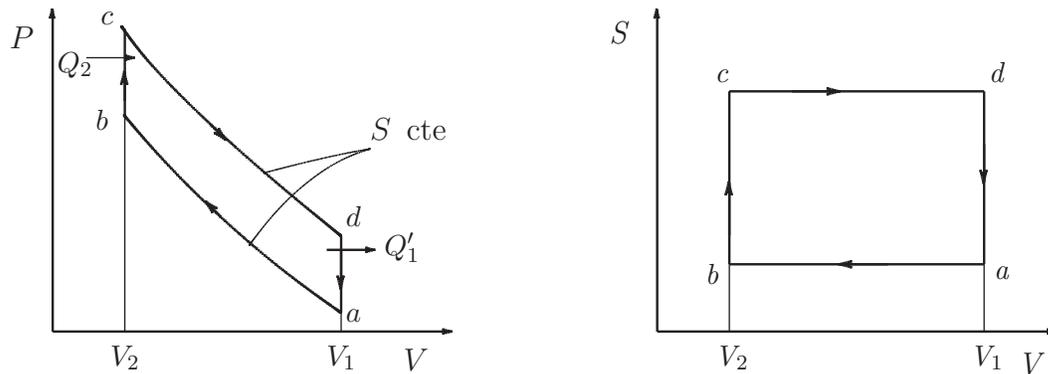
## 4.7. Otras máquinas térmicas

Las máquinas de Carnot, como cualquier máquina reversible, tienen la limitación de que insumen tiempos exageradamente largos. Los procesos en los que se intercambia calor son en la práctica imposibles de llevar a cabo sin envejecer más de lo deseado. Además, los tramos adiabáticos pueden realizarse sin intercambiar calor, pero para que efectivamente sean *isoentrópicos* es necesario llevarlos a cabo demasiado lentamente.

Por este motivo muchas veces se evalúa el rendimiento de una máquina en términos de la *potencia* suministrada (energía entregada por unidad de tiempo), costo, mantenimiento, simplicidad, etc. Sin detenernos en estos detalles, veremos algunos ejemplos de máquinas térmicas reales, aunque vale la pena enfatizar que para describirlas siempre se recurre a una idealización: por un lado los motores de combustión interna no utilizan sustancias puras, sino que además producen reacciones químicas en su interior; por otro lado, los ciclos que se realizan no son en absoluto reversibles, por las limitaciones que mencionamos más arriba. Las eficiencias que se evalúan en estos ciclos reversibles son siempre mayores que las de los ciclos reales, de manera que dan una cota superior para las eficiencias correspondientes.

### 4.7.1. Motor a nafta (o de aire caliente)

La descripción de este motor está habitualmente dada mediante la idealización llamada *ciclo de Otto*. Como se ve en la figura, consta de dos adiabatas y dos isócoras. En el primer proceso, llamado *etapa o paso de compresión*, una mezcla de vapor de nafta y aire es llevada desde el volumen  $V_1$  al volumen  $V_2 < V_1$ . A continuación la *etapa de explosión* se representa con un ingreso de calor  $Q_2$  manteniendo el volumen  $V_2$  fijo. El paso siguiente es la *etapa de trabajo*, en la que se permite que el gas, caliente y comprimido, se expanda adiabáticamente entregando trabajo al exterior. Finalmente, la *etapa de escape* representa un enfriamiento del gas manteniendo el volumen  $V_1$  fijo (enfriamiento isócoro), entregando al exterior una cantidad de calor  $Q'_1$ .



Es conveniente notar las simplificaciones que se han incorporado para realizar esta idealización. Luego de la etapa de compresión no se toma contacto con un reservorio térmico para que el gas absorba la cantidad de calor  $Q_2$ , sino que se introduce una chispa que origina la combustión, liberando una energía equivalente a  $Q_2$ ; las reacciones químicas resultantes son también ignoradas, y en el ciclo de Otto se supone que el gas mantiene sus números de moles constantes. La etapa de escape involucra por cierto un enfriamiento, pero también una reducción de la cantidad de gas en el interior del pistón, ya que al abrirse la válvula de escape, hay una segunda etapa de compresión que es en realidad un paso de expulsión del combustible que ya reaccionó y no podrá ser reutilizado en pasos posteriores. También hay una segunda etapa de trabajo falsa, en la cual se abren las válvulas de admisión para renovar la mezcla combustible de vapor de nafta y aire que servirá para realizar el próximo ciclo “efectivo”. Por otro lado, las etapas de compresión y de expansión no se corresponden con procesos reversibles, ni siquiera cuasiestáticos: son adiabáticas pero no isoentrópicas.

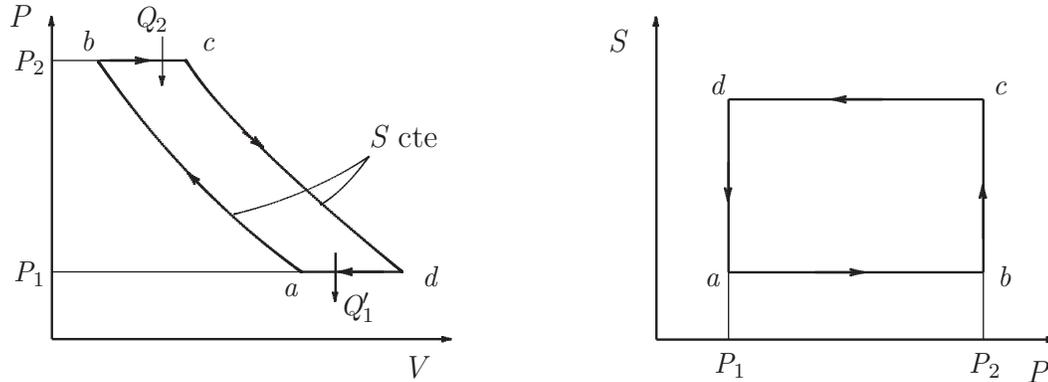
Como en el ciclo de Otto no se absorbe calor de una fuente a temperatura constante, su eficiencia no puede corresponderse con la que encontramos para ciclos infinitesimales, sino que debe realizarse un proceso de integración para evaluarla. La eficiencia depende del fluido que se utiliza para la combustión, y puede verse que para el caso de un gas ideal se obtiene

$$\varepsilon = 1 - \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\frac{c_P - c_v}{c_v}}.$$

Como vemos, una vez que se ha decidido la sustancia con que se trabaja, la eficiencia del motor depende sólo del cociente  $V_2/V_1$ , que se denomina tasa de compresión.

### 4.7.2. Ciclo de Brayton o Joule

En este caso la mezcla combustible se comprime adiabáticamente en la primera etapa, y la combustión se realiza ahora a presión constante, absorbiendo la cantidad de calor  $Q_2$ . Luego se expande el gas adiabáticamente, y se abre la válvula de escape (puede pensarse que la admisión y expulsión de gases ocurre fuera del motor, renovándose el fluido combustible).

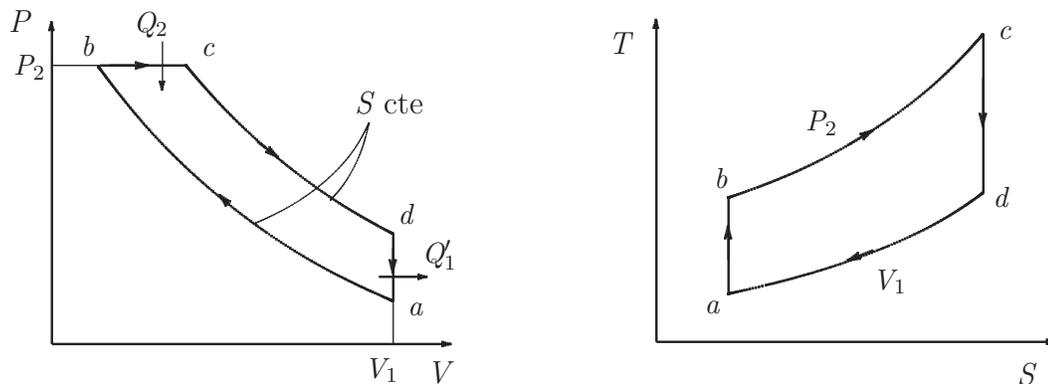


Para el caso de un gas ideal puede verificarse que la eficiencia de este motor resulta

$$\varepsilon = 1 - \left(\frac{P_1}{P_2}\right)^{\frac{c_P - c_v}{c_P}}.$$

### 4.7.3. Ciclo Diesel

Este ciclo también se inicia con una compresión adiabática, y como en el caso anterior, ocurre la explosión manteniéndose constante la presión, aunque no es necesario introducir una chispa, ya que la combustión se produce de manera espontánea. Nuevamente la etapa de trabajo se corresponde con una expansión adiabática y finalmente se realiza un enfriamiento isócoro del fluido en el motor.



## 5. Formulaciones alternativas

### 5.1. Principio de mínima energía

Hasta aquí formulamos toda nuestra teoría a partir del principio de entropía máxima. En muchos casos resulta conveniente utilizar una reformulación en esquemas matemáticamente equivalentes. En el formalismo adecuado, los problemas termodinámicos pueden tornarse notablemente sencillos; por el contrario, los problemas simples pueden volverse muy complicados al emplear el esquema incorrecto.

Si bien hablamos ya de dos representaciones equivalentes (entropía y energía), sólo formulamos el principio de extremo para el caso de la entropía. Como las dos representaciones son equivalentes, debe haber un principio extremal análogo en la representación energía: veremos a continuación que éste es el *principio de energía mínima*.

Es fácil anticipar esta equivalencia si imaginamos la representación de un sistema *compuesto* en el espacio de configuraciones termodinámicas.

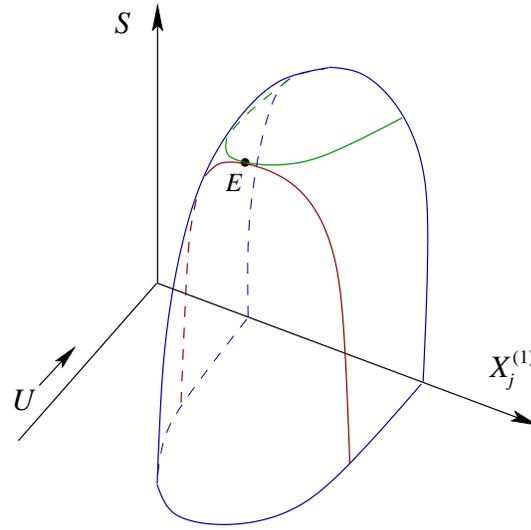
Observemos en primer término que la superficie representada en este gráfico satisface todos los requisitos termodinámicos que esperamos. Si se establece un corte a  $X_j^{(1)}$  constante, la curva definida en la hipersuperficie debe tener pendiente positiva, pues

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_X = \frac{1}{T} > 0.$$

Por otro lado, los estados de equilibrio en esa curva satisfacen el principio de máxima entropía, es decir

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)_X = -\frac{1}{T^2} \frac{1}{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_X} = -\frac{1}{T^2} \frac{1}{C_X} < 0,$$

de manera que el aspecto cóncavo que se ha trazado concuerda con esta última condición. Estudiaremos esta propiedad en detalle un poco más adelante.



Resulta entonces evidente que para  $U$  fijo, el estado  $E$  de equilibrio es el de máxima entropía, mientras que si de antemano fijamos  $S$ , vemos que los parámetros se acomodarán para minimizar  $U$ .

Luego de esta digresión casi intuitiva, podemos intentar una demostración formal de que ambos principios son equivalentes. Partimos entonces aceptando el principio de entropía máxima, es decir que en el equilibrio se cumple

$$\left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_U = 0 \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial^2 S}{\partial X^2}\right)_U < 0.$$

Definamos

$$F \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_S = -\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_X \left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_U = -T \left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_U = 0,$$

de modo que  $U$  tiene un extremo en el equilibrio. Por otro lado, recordando las relaciones (2) y (3),

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial X^2}\right)_S &= \left(\frac{\partial F}{\partial X}\right)_S = \left(\frac{\partial F}{\partial X}\right)_U + \left(\frac{\partial F}{\partial U}\right)_X \left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_S \\ &= \left[\frac{\partial}{\partial X} \left(-T \left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_U\right)\right]_U, \end{aligned}$$

de manera que

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial X^2}\right)_S = -\left(\frac{\partial T}{\partial X}\right)_U \left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_U - T \left(\frac{\partial^2 S}{\partial X^2}\right)_U.$$

En esta última línea usamos el hecho de que  $S$  alcanza un máximo en el equilibrio, de manera que el primer término se anula y el segundo, en virtud de que  $T > 0$  y  $(\partial^2 S / \partial X^2)_U < 0$ , resulta positivo. Es decir, *la energía interna posee un mínimo en el equilibrio*.

Cualquier estado de equilibrio podrá caracterizarse como de *máxima entropía para una dada energía*, o bien de *mínima energía para una dada entropía* (aun cuando cada criterio “sugiere” una manera diferente de llegar al equilibrio).

Retomemos el ejemplo que habíamos presentado para estudiar el equilibrio térmico. Si bien ya nos ha brindado numerosas gratificaciones, encaremos el problema ahora utilizando el principio de energía mínima.

El sistema está aislado del exterior, de manera que cuando la pared divisoria fija, aislante e impermeable pasa a ser diatérmica, sólo fluye calor entre ambos subsistemas, de modo que para el sistema conjunto tenemos

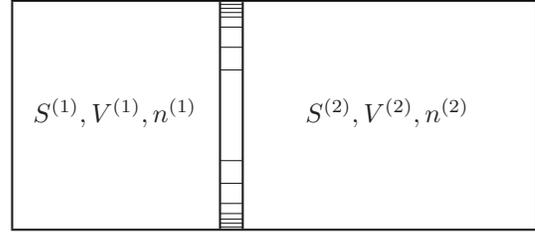
$$dU = T^{(1)} dS^{(1)} + T^{(2)} dS^{(2)} .$$

Nuestra hipótesis ahora es  $S^{(1)} + S^{(2)} = \text{cte}$ , de modo que  $dS^{(2)} = -dS^{(1)}$ . Cuando el sistema está en equilibrio, la condición de energía mínima  $dU = 0$  se escribe como

$$\left[ T^{(1)} - T^{(2)} \right] dS^{(1)} = 0 \quad \Rightarrow \quad T^{(1)} = T^{(2)} ,$$

que es la misma condición que habíamos obtenido utilizando el principio de máxima entropía.

Es interesante notar que en el caso de la pared móvil, impermeable y adiabática, la condición de equilibrio se obtiene fácilmente, resultando  $P^{(1)} = P^{(2)}$ . El principio de máxima entropía, en cambio, presenta una indeterminación que inhibe la obtención directa de este resultado.



## 5.2. Transformaciones de Legendre

En las representaciones entropía y energía las variables independientes naturales son extensivas, mientras que las intensivas aparecen siempre como conceptos derivados. Sin embargo, en el laboratorio suele resultar más sencillo controlar las variables intensivas en lugar de las extensivas (el ejemplo más obvio es el de  $S$  y  $T$ ). En esos casos, que son los más habituales, conviene procurar tomar las variables intensivas como independientes.

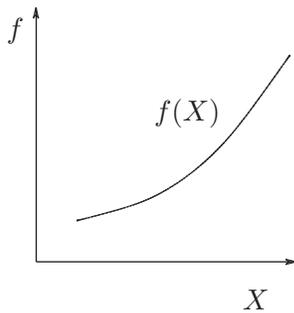
Supongamos que tenemos una relación matemática cualquiera

$$f = f(X_0, X_1, \dots, X_N) ,$$

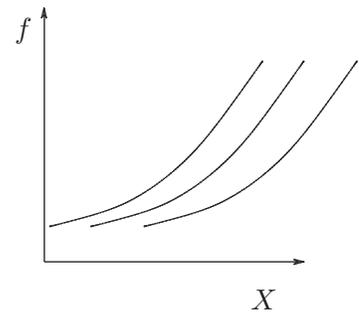
que llamaremos también *fundamental* para señalar que contiene toda la información necesaria para caracterizar la relación. Nos interesa tomar las variables

$$Y_k \equiv \frac{\partial f}{\partial X_k}$$

como variables independientes sin perder nada de la información contenida en la relación fundamental. Esto no se logra por el simple artilugio de escribir las  $X_k$  en términos de las  $Y_k$  y reemplazarlas en la relación



fundamental. Para comprender mejor esto pensemos en el caso de una sola variable  $X$ . Si la relación fundamental está representada como se muestra en el gráfico de la izquierda y se elimina  $X$  de la ecuación  $Y = \partial f / \partial X$ , nos queda la ambigüedad de conocer cuál de todas las curvas mostradas a la derecha corresponde a la solución de nuestro problema.



Lo que sucede en realidad es que procediendo de esta manera,  $f = f(Y)$  es una ecuación diferencial de primer orden y es de esperar que aparezca una constante indeterminada en el proceso de integración.

La solución al problema planteado la proporcionan las *transformadas de Legendre*. Geométricamente la idea es reemplazar la relación  $f(X)$  proveyendo, además de la pendiente  $Y$  de la curva, la ordenada al origen  $\psi$  de la recta tangente a la curva  $f(X)$ . Así como la relación  $f(X)$  caracteriza todos los pares ordenados  $(X, f)$  que satisfacen dicha relación, los pares ordenados  $(Y, \psi)$  se corresponden con todas las rectas tangentes a la curva  $f(X)$ . De este modo, la relación  $\psi(Y)$  es completamente equivalente a la información provista por  $f(X)$ , lo que implica que puede considerarse como una relación fundamental equivalente.

Para relacionar  $f(X)$  con  $\psi(Y)$ , basta recordar que por definición

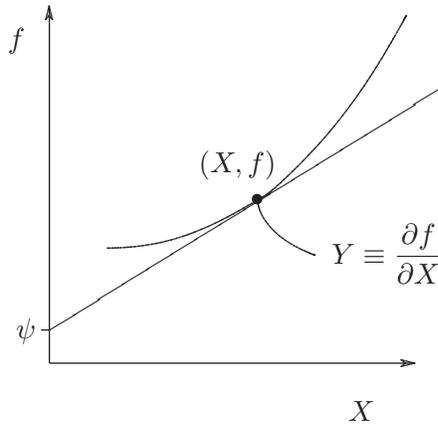
$$Y = \frac{f - \psi}{X - 0} \quad \Rightarrow \quad \psi = f - YX .$$

La función  $\psi$  se denomina *transformada de Legendre de  $f$* . Si tenemos la relación  $f(X)$ , tenemos  $Y = \partial f / \partial X$ , de donde podemos despejar  $X(Y)$  y reemplazar en la ecuación anterior, de manera que nos queda  $\psi$  como función sólo de  $Y$ . Por otro lado, si conocemos la relación  $\psi(Y)$  y queremos hallar  $f(X)$ , como  $df = Y dX$ ,

$$d\psi = df - Y dX - X dY = -X dY,$$

de manera que

$$-X = \frac{\partial \psi}{\partial Y}.$$



(En realidad aquí la derivada es total; hemos equivocado la notación deliberadamente, para recalcar que todo el formalismo vale si trabajamos con más de una variable.) De esta manera disponemos de  $X$  en función de  $Y$  y podemos escribir  $f = \psi + YX$  sólo en términos de la variable  $X$ .

Es interesante observar la simetría que existe al pasar de una representación a la otra; el único cuidado que debe tenerse es que en la representación de  $f(X)$ ,  $Y = \partial f / \partial X$ , mientras que cuando transformamos a la representación  $\psi(Y)$ , aparece un cambio de signo en  $X = -\partial \psi / \partial Y$ .

Como dijimos anteriormente, todo el desarrollo efectuado es válido para el caso de varias variables independientes:

$$f = f(X_0, X_1, \dots, X_N) \quad \text{y} \quad Y_k \equiv \frac{\partial f}{\partial X_k}.$$

La transformada de Legendre tomará la forma

$$\psi = f - \sum_k Y_k X_k$$

donde la sumatoria podría incluir sólo algunos términos, que corresponden a las variables que se transforman, mientras las otras se dejan inalteradas. En el caso en que todas las variables se transformen tendremos

$$d\psi = - \sum_k X_k dY_k,$$

de manera que

$$-X_k = \frac{\partial \psi}{\partial Y_k}.$$

Escribiendo cada  $X_k$  en términos de las  $\{Y_j\}$ , quedará  $\psi = \psi(Y_0, \dots, Y_N)$ .

En muchas situaciones nos interesa transformar sólo un subconjunto de variables  $X$ ; en cualquier caso nos quedarán  $N + 1$  variables independientes, y todo el desarrollo sigue siendo válido para ese subconjunto.

### 5.3. Potenciales termodinámicos o energías libres

La “relación fundamental”  $f = f(X_0, X_1, \dots, X_N)$  que introdujimos en la sección anterior puede asociarse con  $U = U(S, X_1, \dots, \{n_j\})$ , y las derivadas  $Y_0, \dots, Y_N$  con  $T, Y_1, \dots, \{\mu_j\}$ . Las transformadas de Legendre (parciales) de  $U$  se denominan *potenciales termodinámicos*. Los más comúnmente utilizados se presentan a continuación.

#### Potencial de Helmholtz o energía libre de Helmholtz

$$F \equiv U - TS$$

corresponde a la transformación de las variables  $(S, X, \{n_j\}) \rightarrow (T, X, \{n_j\})$ . En esta representación, en lugar de tener la temperatura como variable derivada de  $(S, X, \{n_j\})$ , tenemos la entropía como  $-\partial F / \partial T$

$$T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{X, \{n_j\}} \rightarrow S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{X, \{n_j\}}.$$

Esta relación se deduce también a partir de escribir la variación diferencial de  $F$ :

$$dF = -S dT + Y dX + \sum_j \mu_j dn_j .$$

### Entalpía

$$H \equiv U - YX$$

corresponde a la transformación de las variables  $(S, X, \{n_j\}) \rightarrow (S, Y, \{n_j\})$ . En este caso tenemos el intercambio

$$Y = \left( \frac{\partial U}{\partial X} \right)_{S, \{n_j\}} \rightarrow X = - \left( \frac{\partial H}{\partial Y} \right)_{S, \{n_j\}} .$$

Nuevamente, esta relación también se deduce de la variación diferencial de  $H$ :

$$dH = T dS - X dY + \sum_j \mu_j dn_j .$$

### Potencial de Gibbs o energía libre de Gibbs

$$G \equiv U - TS - YX$$

Esta transformación es la composición de las dos anteriores, implicando el cambio de variables  $(S, X, \{n_j\}) \rightarrow (T, Y, \{n_j\})$ , y en consecuencia

$$T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{X, \{n_j\}} ; Y = \left( \frac{\partial U}{\partial X} \right)_{S, \{n_j\}} \rightarrow S = - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{Y, \{n_j\}} ; X = - \left( \frac{\partial G}{\partial Y} \right)_{T, \{n_j\}} .$$

También aquí podemos escribir

$$dG = -S dT - X dY + \sum_j \mu_j dn_j .$$

### Gran potencial

Para el caso de un sistema simple, el gran potencial se define como

$$\Omega \equiv U - TS - \mu n ,$$

es decir, se realiza el cambio de variables  $(S, X, n) \rightarrow (T, X, \mu)$ , lo que implica

$$T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{X, n} ; \mu = \left( \frac{\partial U}{\partial n} \right)_{S, X} \rightarrow S = - \left( \frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{X, \mu} ; n = - \left( \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{T, X} .$$

La expresión diferencial en este caso será

$$d\Omega = -S dT + Y dX + n d\mu .$$

Para el caso de sistemas compuestos, el gran potencial puede involucrar la transformación de algunos  $n_j$  por algunos  $\mu_j$ , dejando los restantes sin transformar.

También existen transformadas de Legendre en la representación entropía, y se llaman *funciones de Massieu*. Estas funciones no serán de gran interés en este curso, pues se utilizan principalmente en termodinámica de procesos irreversibles. Es interesante notar que *monsieur Massieu* desarrolló estas transformaciones varias décadas antes de que se presentaran las otras. Para realizar los correspondientes cambios de variables es necesario tener presente la relación de Euler en la representación entropía y transformar alternativamente

$$U \longleftrightarrow \frac{1}{T} , \quad X \longleftrightarrow \frac{Y}{T} , \quad n \longleftrightarrow \frac{\mu}{T} .$$

## 5.4. Relaciones de Maxwell

Al comienzo de este curso habíamos visto que como  $U$  es función de estado, sus derivadas segundas no deben depender del orden que se escoja para derivar. En particular, habíamos notado que

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} \quad \Rightarrow \quad - \left( \frac{\partial P}{\partial S} \right)_{V, \{n_j\}} = \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_{S, \{n_j\}}$$

Las identidades de este tipo se conocen como *relaciones de Maxwell*. Aunque existen reglas mnemotécnicas para recordar estas relaciones, siempre se originan de la derivada segunda de algún potencial termodinámico, de modo que esto es lo que en realidad debemos tener presente.

Si por ejemplo nos interesa estudiar  $(\partial S / \partial Y)_{T, \{n_j\}}$ , conviene empezar notando que las variables independientes en principio son  $T, Y$  y  $\{n_j\}$ , lo que sugiere pensar en el potencial termodinámico para el cual éstas son las variables naturales. No es necesario recordar nada de memoria, sino fijar la atención en el hecho de que partiendo de la representación energía se transformó en este caso  $S \rightarrow T$  y  $X \rightarrow Y$ . Habíamos definido esta transformación como potencial de Gibbs

$$G = U - TS - YX,$$

cuya expresión diferencial resulta

$$dG = -S dT - X dY + \sum_j \mu_j dn_j,$$

de manera que

$$\frac{\partial^2 G}{\partial Y \partial T} = - \left( \frac{\partial S}{\partial Y} \right)_{T, \{n_j\}} = - \left( \frac{\partial X}{\partial T} \right)_{Y, \{n_j\}}.$$

Está claro que cuando la derivada que se desea analizar es  $\partial X / \partial Y$  o  $\partial S / \partial T$  o  $\partial \mu / \partial n$  no habrá ninguna relación de este tipo, ya que estamos derivando siempre una variable intensiva respecto de la correspondiente extensiva o viceversa, y las relaciones de Maxwell sólo pueden establecerse para variables que se “entrecruzan”.

Hay algunas derivadas que a primera vista no parecen tener sustitución, como  $(\partial X / \partial S)_{T, \{n_j\}}$ , ya que  $S, T$  y  $\{n_j\}$  no pueden ser variables naturales de ningún potencial termodinámico. Sin embargo,

$$\left( \frac{\partial X}{\partial S} \right)_{T, \{n_j\}} = \frac{1}{\left( \frac{\partial S}{\partial X} \right)_{T, \{n_j\}}},$$

y ahora sí reconocemos  $T, X$  y  $\{n_j\}$  como las variables propias de la energía libre de Helmholtz, para el cual la expresión diferencial toma la forma

$$dF = -S dT + Y dX + \sum_j \mu_j dn_j,$$

de donde se obtiene

$$\left( \frac{\partial S}{\partial X} \right)_{T, \{n_j\}} = - \left( \frac{\partial Y}{\partial T} \right)_{X, \{n_j\}},$$

de manera que

$$\left( \frac{\partial X}{\partial S} \right)_{T, \{n_j\}} = - \left( \frac{\partial T}{\partial Y} \right)_{X, \{n_j\}}.$$

Vale la pena notar que todas las relaciones de Maxwell pueden obtenerse a partir del formalismo que conocíamos de Física II. Lo que hemos hecho ahora no ha sido agregar información: simplemente hemos introducido herramientas que nos permiten agilizar las cuentas.

### Algunos ejemplos en sistemas gaseosos

*Compresión adiabática.* En un sistema simple, típicamente contamos con el calor específico molar  $c_P \equiv T(\partial s / \partial T)_P$ , el coeficiente de expansión térmica  $\alpha \equiv (1/v)(\partial v / \partial T)_P$  y la compresibilidad isotérmica  $\kappa_T \equiv$

$-(1/v)(\partial v/\partial P)_T$  como datos. Buscamos en primer término una expresión para las variaciones de la temperatura a medida que cambia la presión en este proceso a entropía constante. Utilizando la relación (2) se obtiene

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{S,n} = -\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{P,n} \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,n} = -\frac{T}{n c_P} \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,n}.$$

La derivada del último miembro tiene como variables independientes a  $T, P$  y  $n$ , que corresponden al potencial de Gibbs

$$dG = -S dT + V dP + \mu dn \quad \Rightarrow \quad -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,n} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,n},$$

con lo cual

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{S,n} = \frac{T v \alpha}{c_P}.$$

También pueden hallarse los cambios de  $\mu$  utilizando la relación de Gibbs-Duhem en la forma  $d\mu = -s dT + v dP$  para escribir

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_{S,n} = -s \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{S,n} + v,$$

o bien

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_{S,n} = v - \frac{s T v \alpha}{c_P}.$$

*Compresión isotérmica.* Para el caso de un sistema simple resulta de interés hallar los cambios en la entropía a medida que se lo comprime a temperatura constante; esto se representa con la derivada  $(\partial S/\partial P)_{T,n}$ , y da idea del calor que debe extraerse al sistema para mantener su temperatura fija. Ya hemos encontrado una relación de Maxwell para reemplazar esta derivada:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,n} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,n} = -\alpha V.$$

Otra magnitud de interés en este proceso está representada por los cambios en la energía interna cuando se cambia la presión ejercida sobre el gas. Ninguna relación de Maxwell involucra a  $U$  como variable independiente, pero recordando que para un sistema cerrado  $dU = T dS - P dV$  se obtiene

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_{T,n} = T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,n} - P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,n} = -T \alpha V + P V \kappa_T.$$

*Expansión libre.* Ya vimos que  $U$  permanece constante cuando cambia  $V$  en un proceso de expansión libre. Para procesos diferenciales de este tipo, es de interés conocer los cambios en la temperatura cuando cambia el volumen. Recordamos otra vez la relación (2) para escribir

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{U,n} = -\left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_{V,n} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,n}.$$

Nuevamente utilizamos las variaciones infinitesimales de  $U$  para obtener

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,n} = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,n} - P.$$

Teniendo en cuenta además que  $(\partial T/\partial U)_{V,n} = 1/(n c_v)$ , podemos reescribir la expresión anterior como

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{U,n} = -\frac{1}{n c_v} \left[ -P + T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,n} \right].$$

Ya habíamos hallado en general una relación de Maxwell para la derivada  $(\partial S/\partial X)_{T,n}$ . Para el caso de un gas utilizamos las variables  $T, V$  y  $n$ , que corresponden al potencial de Helmholtz; su expresión diferencial

$$dF = -S dT - P dV + \mu dn$$

nos permite reconocer que

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,n} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,n} = -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T,n} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,n}, \quad (5)$$

de modo que finalmente obtenemos

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{U,n} = \frac{1}{n c_v} \left[ P - \frac{T \alpha}{\kappa_T} \right].$$

### 5.5. El significado de los potenciales termodinámicos

En el campo de la mecánica, sabemos que un resorte o una masa elevada en un campo gravitacional pueden “almacenar trabajo” como energía potencial, que eventualmente se recupera nuevamente como trabajo. Análogamente, en los sistemas termodinámicos se puede almacenar trabajo mediante un proceso reversible y después recuperar esa energía, también como trabajo. Esta energía que puede ser almacenada y recuperada se denomina *energía libre*.

$U, F, H, G$  y  $\Omega$  son formas de energía libre, y la relación con el concepto de campo conservativo (bajo ciertas condiciones) hace que reciban también el nombre de potenciales termodinámicos. Para ilustrar este concepto veamos un ejemplo en el que analizamos el significado de la energía interna en este contexto.

Antes de abordar este ejemplo, recalquemos el hecho de que la expresión diferencial que conjuga el primer y segundo principio como

$$dU = T dS + Y dX + \sum_j \mu_j dn_j$$

es válida sólo para procesos reversibles. Si no se trata de procesos reversibles, lo correcto es plantear adecuadamente el intercambio diferencial de calor entre el sistema analizado y, por ejemplo, un reservorio térmico a temperatura  $T$ ; en este caso, para el sistema conjunto debe escribirse

$$dS_{\text{total}} = dS + \frac{dQ'}{T} \geq 0 \quad \Rightarrow \quad dS \geq -\frac{dQ'}{T}, \quad \text{es decir,} \quad dS \geq \frac{dQ}{T}.$$

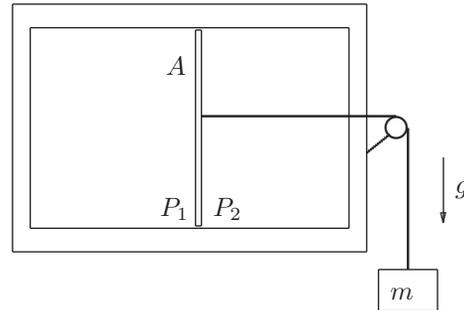
Dicho de otra forma, en general  $dQ \leq T dS$  y por lo tanto la primera y segunda ley deben escribirse como

$$dU \leq T dS + Y dX + \sum_j \mu_j dn_j.$$

La desigualdad vale incluso para algunos procesos cuasiestáticos irreversibles, para los que sabemos que la entropía aumenta definiendo claramente una direccionalidad en los fenómenos espontáneos diferenciales.

La energía interna es un potencial termodinámico o energía libre ya que para procesos reversibles en un sistema cerrado y aislado a  $X$  y  $\{n_j\}$  fijos,  $\Delta U$  equivale al máximo trabajo  $W'$  que puede realizar el sistema para retornar a su estado original.

Para facilitar la comprensión de este concepto, veamos un ejemplo en un sistema gaseoso contenido en un recipiente rígido y aislado térmicamente del exterior, que está subdividido en dos mediante una pared de área  $A$  diatérmica y móvil, como se ilustra en la figura. El sistema puede intercambiar trabajo con el exterior a través de la polea que comunica con la masa  $m$  sometida al campo gravitatorio. Es posible pensar en que se realiza trabajo reversiblemente agregando o quitando masas pequeñas (que puedan considerarse diferenciales). Cuando  $P_1 A + mg > P_2 A$ , el trabajo  $W$  realizado *sobre* el sistema será positivo, mientras que si  $P_1 A + mg < P_2 A$  será positivo el trabajo realizado *por* el sistema (el gas trabaja sobre  $m$  para elevarla).



Podemos escribir la primera ley para cualquier proceso:

$$\Delta U = \Delta Q + W = \Delta Q - W' \quad (\{n_j\} \text{ constantes})$$

En este caso, si el proceso es reversible,

$$\Delta Q = \int T \, dS = 0 \quad \Rightarrow \quad (\Delta U)_{S,V,\{n_j\}} = W$$

Esto significa que para un proceso reversible se puede almacenar trabajo como energía interna y luego recuperarse completamente. Es decir,  $U$  equivale conceptualmente a lo que conocíamos como energía potencial.

Si el proceso es irreversible, para que  $S$  permanezca constante debe perderse algo de calor por las paredes. Como  $dS > \delta Q/T$ ,

$$\Delta Q < \int T \, dS \quad \Rightarrow \quad (\Delta U)_{S,V,\{n_j\}} < W \quad (\text{irreversible})$$

En este caso no todo el trabajo  $W$  se convierte en energía interna: algo se desperdició para revolver el gas y producir turbulencias. La entropía del universo aumentó, ya que entregamos algo de calor al entorno.

Los resultados obtenidos valen para sistemas generales, donde el trabajo se realiza a través de las variables  $X$  e  $Y$ . Podemos resumir entonces nuestro desarrollo en la condición

$$(\Delta U)_{S,X,\{n_j\}} \leq W$$

Si el proceso ocurre sin que se entregue trabajo al sistema, este resultado se convierte en

$$(\Delta U)_{S,X,\{n_j\}} \leq 0 ,$$

es decir, la energía interna no cambia en procesos reversibles a  $S, X$  y  $\{n_j\}$  constantes, mientras que en procesos irreversibles disminuye. Esto equivale a reobtener el principio de mínima energía: el sistema va reduciendo su energía interna mediante procesos espontáneos, hasta que llega al equilibrio alcanzando el mínimo valor posible; allí sus propiedades macroscópicas ya no cambian.

## 5.6. Los principios de mínimo para los potenciales termodinámicos

La ventaja de cambiar el conjunto de variables independientes, reemplazando algunas extensivas por otras intensivas, no sería tal si no pudiéramos escribir los respectivos principios de mínimo para hallar las condiciones de equilibrio. Si bien con todos los potenciales puede hacerse un análisis similar al de la sección anterior, detengámonos en el estudio de la energía libre de Helmholtz  $F \equiv U - TS$ . Para procesos llevados a cabo a  $T, X$  y  $\{n_j\}$  constantes, este potencial resulta muy adecuado. Recuperando las consideraciones hechas en el ejemplo anterior, en este caso tenemos

$$dF = dU - d(TS) = \delta Q + \delta W - d(TS) \leq -S \, dT + \delta W ,$$

es decir

$$\Delta F \leq - \int S \, dT + W .$$

Como estamos considerando el caso de  $T$  constante,

$$(\Delta F)_{T,X,\{n_j\}} \leq W$$

Nuevamente, en un proceso reversible a  $T, X$  y  $\{n_j\}$  constantes puede almacenarse trabajo como energía libre de Helmholtz y después recuperarlo completamente.

En el caso en que no se realiza trabajo sobre el sistema,

$$(\Delta F)_{T,X,\{n_j\}} \leq 0 .$$

La interpretación de esta desigualdad es análoga a la obtenida para el caso de  $U$ : el sistema puede tener cambios espontáneos que reducen su energía libre de Helmholtz. Una vez alcanzado el equilibrio, se tiene entonces el mínimo valor de  $F$  compatible con los valores preestablecidos para  $T, X$  y  $\{n_j\}$ .

Para procesos efectuados a  $S, Y$  y  $\{n_j\}$  constantes, el mismo desarrollo vale en términos de la entalpía  $H$ , para la cual también existe el correspondiente principio de mínimo: el sistema puede tener cambios espontáneos que reducen su entalpía; una vez alcanzado el equilibrio, se tiene entonces el mínimo valor de  $H$  compatible con esos valores de  $S, Y$  y  $\{n_j\}$ .

Las mismas consideraciones surgen cuando el proceso en cuestión se realiza a  $T, Y$  y  $\{n_j\}$  constantes: los cambios espontáneos que ocurran en el sistema reducen su energía libre de Gibbs; el equilibrio se alcanza cuando  $G$  toma el valor mínimo compatible con los valores prefijados para  $T, Y$  y  $\{n_j\}$ .

Finalmente, cuando se mantienen constantes  $T, X$  y  $\mu_j$ , el sistema puede sufrir cambios espontáneos que van reduciendo el valor del gran potencial; el valor mínimo de  $\Omega$  compatible con esos valores de  $T, X$  y  $\mu_j$  es el que corresponde al equilibrio.

Para completar la comprensión del concepto de energía libre, consideremos nuevamente un sistema compuesto en contacto con un reservorio térmico. Si utilizamos el principio de energía mínima, sabemos que para el equilibrio se cumplen las condiciones

$$d(U + U^{(R)}) = 0 \quad \text{y} \quad d^2(U + U^{(R)}) > 0$$

bajo la restricción  $d(S + S^{(R)}) = 0$  (como se habrá imaginado, los supraíndices  $^{(R)}$  se refieren al reservorio). Las variaciones diferenciales de energía interna del reservorio pueden escribirse como

$$dU^{(R)} = T^{(R)} dS^{(R)} = -T^{(R)} dS = -T^{(R)} [dS^{(1)} + dS^{(2)} + \dots],$$

donde en el último paso hemos descompuesto la entropía  $S$  de nuestro sistema como la suma de las contribuciones  $S^{(1)} + S^{(2)} + \dots$  correspondientes a cada uno de los subsistemas que lo conforman. Esta sustitución equivale a elegir como variables independientes a  $S^{(1)}, S^{(2)}$ , etc. para expresar  $dS^{(R)}$  en términos de sus respectivas variaciones. De este modo reescribimos la condición de extremo para la energía

$$d(U + U^{(R)}) = T^{(1)} dS^{(1)} + T^{(2)} dS^{(2)} + \dots + Y^{(1)} dX^{(1)} + \dots + \mu_1^{(1)} dn_1^{(1)} + \dots - T^{(R)} [dS^{(1)} + dS^{(2)} + \dots].$$

Aunque las restricciones sobre  $Y^{(1)} dX^{(1)} + \dots + \mu_1^{(1)} dn_1^{(1)} + \dots$  dependen del sistema particular que se analice, podemos extraer una conclusión importante utilizando el hecho de que en la expresión anterior los  $dS^{(i)}$  son independientes, de manera que deben anularse los factores que acompañan a cada una de las variaciones arbitrarias  $dS^{(i)}$ . Esto implica que en el equilibrio se cumple

$$T^{(1)} = T^{(2)} = \dots = T^{(R)}$$

Podemos reescribir la condición de extremo como

$$d(U + U^{(R)}) = dU - T^{(R)} dS = 0 \quad \Rightarrow \quad d(U - T^{(R)} S) = 0$$

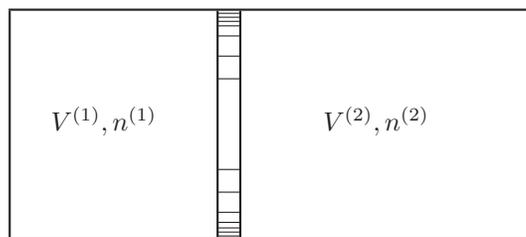
Por otro lado, el hecho de que  $dU^{(R)} = -T^{(R)} dS$  (con  $T^{(R)}$  constante) nos permite escribir la condición para la variación segunda  $d^2(U + U^{(R)}) > 0$  como

$$d^2(U - T^{(R)} S) > 0$$

Esta condición sumada a la anterior nos dice que  $U - T^{(R)} S$  tiene un mínimo en el equilibrio. Como vimos, el equilibrio térmico implica que  $T^{(R)} = T$ , de modo que lo que hemos demostrado es que a  $T, X_{\text{total}}$  y  $\{n_j\}$  constantes,  $F \equiv U - TS$  tiene un extremo y corresponde a un mínimo. En otras palabras, decir que la energía interna del sistema más el reservorio es mínima en el equilibrio es equivalente a decir que el potencial de Helmholtz del sistema solo es mínimo.

Esta manera de visualizar el problema permite ver que el potencial de Helmholtz en algún sentido incorpora a la energía interna el *acoplamiento térmico* con el exterior. Aunque no haremos aquí los correspondientes desarrollos, se sobreentiende que para cada uno de los potenciales termodinámicos definidos, existe un acoplamiento con el exterior que fija el valor de alguna de las variables intensivas, que casualmente le da significado a las respectivas transformaciones de Legendre.

Finalmente, encaremos otra vez el problema del recipiente con dos compartimentos que contienen sendos gases separados por una pared adiabática y móvil. En este caso pensamos el sistema global sumergido en un baño térmico a temperatura  $T$ . Como también se mantienen fijos  $V$  total y los  $\{n_j\}$  totales, podemos emplear el principio de mínimo para la energía libre de Helmholtz para hallar la condición de equilibrio.



La restricción de  $V = V^{(1)} + V^{(2)}$  constante implica  $dV^{(2)} = -dV^{(1)}$ , de manera que

$$dF = -\left(P^{(1)} - P^{(2)}\right) dV^{(1)} = 0,$$

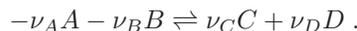
con lo cual en el equilibrio debe cumplirse

$$P^{(1)}(T, V^{(1)}, \{n_j^{(1)}\}) = P^{(2)}(T, V^{(2)}, \{n_j^{(2)}\})$$

## 5.7. Reacciones químicas

En un sistema gaseoso multicomponente las reacciones químicas ocurren cuando los distintos tipos de moléculas pueden transformarse unos en otros mediante colisiones inelásticas. Para que ocurra una reacción las moléculas deben poseer energía suficiente como para superar las barreras de potencial que existan. El estado de equilibrio químico es estacionario a nivel macroscópico, pero dinámico a nivel molecular, ya que la reacción no se detiene.

Un avance importante para la descripción de las reacciones químicas ha sido introducido por de Donder a principios del siglo XX: es posible caracterizar una reacción química mediante una sola variable  $\xi$ , como veremos a continuación. Para ello consideremos la reacción



Como dijimos en la sección 2.6,  $A, B, C$  y  $D$  (y en general  $A_j$ ) se denominan componentes químicos y los parámetros  $\nu_j$ , coeficientes estequiométricos. En la notación introducida aquí,  $\nu_A$  y  $\nu_B$  son negativos.

Supongamos que inicialmente  $n_A = -\nu_A n_o$  moles,  $n_C = \nu_C n'_o$ ,  $n_B = -\nu_B n_o + N_B$  y  $n_D = \nu_D n'_o + N_D$ . La reacción se “completa” hacia la derecha cuando

$$n_A = 0, \quad n_B = N_B, \quad n_C = \nu_C(n_o + n'_o) \quad \text{y} \quad n_D = \nu_D(n_o + n'_o) + N_D.$$

Hacia la izquierda la reacción se completa cuando

$$n_A = -\nu_A(n_o + n'_o), \quad n_B = -\nu_B(n_o + n'_o) + N_B, \quad n_C = 0 \quad \text{y} \quad n_D = N_D.$$

Definimos entonces el *grado de reacción* como

$$\xi = (n_o + n'_o) + \frac{n_A}{\nu_A} \quad 0 \leq \xi \leq n_o + n'_o.$$

Vemos que  $\xi$  mide números de moles, y que nos permite escribir

$$\begin{aligned} n_A &= -\nu_A(n_o + n'_o) + \nu_A \xi \\ n_B &= -\nu_B(n_o + n'_o) + N_B + \nu_B \xi \\ n_C &= \nu_C \xi \\ n_D &= N_D + \nu_D \xi \end{aligned} \tag{6}$$

Hemos expresado entonces todos los números de moles  $n_j$  en cualquier paso intermedio de la reacción en términos solamente de la variable  $\xi$ . Cualquier cambio en las concentraciones del sistema se puede resumir como  $dn_j = \nu_j d\xi$ , o bien

$$\frac{dn_A}{\nu_A} = \frac{dn_B}{\nu_B} = \frac{dn_C}{\nu_C} = \frac{dn_D}{\nu_D} = d\xi.$$

En otros términos, los cambios en las propiedades termodinámicas del sistema se representan mediante una única variable.

Típicamente en una reacción se controlan  $T$  y  $P$ . Éstas son las variables naturales de la energía libre de Gibbs, de modo que intentaremos encontrar las condiciones para el equilibrio aplicando el principio de mínimo para este potencial. A partir de la definición  $G = U - TS + PV$ , podemos recordar la relación de Euler para escribir

$$G = \sum_j \mu_j n_j .$$

Para un sistema simple, el potencial de Gibbs molar coincide con el potencial químico

$$\frac{G}{n} = \mu ,$$

mientras que para un sistema multicomponente,

$$\frac{G}{n} = \sum_j \mu_j x_j ,$$

donde  $x_j \equiv n_j/n$  es la fracción molar del componente  $j$ . Queremos estudiar las variaciones diferenciales de  $G$  cuando  $T$  y  $P$  se mantienen constantes:

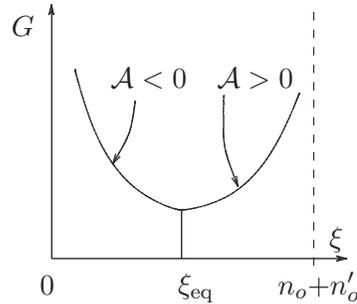
$$dG = \sum_{j=1}^r \mu_j dn_j = \sum_{j=1}^r \mu_j \nu_j d\xi ,$$

o bien

$$\left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \sum_{j=1}^r \mu_j \nu_j \equiv \mathcal{A} .$$

En el equilibrio,  $G$  debe ser mínimo, de modo que la *afinidad*  $\mathcal{A}$  debe anularse para cierto  $\xi_{\text{eq}}$ .

En realidad, si en un sistema cerrado  $T$  y  $P$  se mantienen constantes y las variaciones de todos los  $\{n_j\}$  se representan en términos de la variable  $\xi$ , los valores del potencial de Gibbs sólo pueden depender de esa única variable:  $G(\xi)$  entonces debe semejarse a una parábola como se muestra en la figura. Si la reacción está moviéndose al equilibrio desde la izquierda  $\mathcal{A} < 0$ , mientras que si se aproxima desde la derecha,  $\mathcal{A} > 0$ .



Como la entalpía está vinculada con el potencial de Gibbs mediante la relación  $H = G + TS$ , y en virtud de que ahora consideramos como variables independientes a  $T$ ,  $P$  y  $\xi$ , podemos escribir

$$\left( \frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} + T \left( \frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{T,P} .$$

Puesto que en el equilibrio el primer término de la derecha es cero, esta identidad nos dice que los cambios en la entalpía durante la reacción son proporcionales a los flujos de calor hacia el sistema. Por este motivo la derivada  $(\partial H/\partial \xi)_{T,P}$  se denomina *calor de reacción* y representa el calor absorbido por el sistema “por unidad de reacción” alrededor del equilibrio. Si esta cantidad es positiva, la reacción es *endotérmica*, mientras que si es negativa, se dice que la reacción es *exotérmica*.

Considerando que

$$S = - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,\{n_j\}} = - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,\xi}$$

y teniendo la precaución de que  $\xi$  es otra variable independiente para  $G$ , se obtiene

$$\left( \frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,P} = -T \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right) = -T \left( \frac{\partial \mathcal{A}}{\partial T} \right)_{P,\{n_j\}} = -T \frac{\partial}{\partial T} \left( \sum_{j=1}^r \mu_j \nu_j \right)$$

Para el caso concreto de una mezcla de gases ideales, podemos escribir una expresión cerrada para la afinidad a partir de la expresión correspondiente a la energía libre de Gibbs molar: se deja como ejercicio verificar que la contribución de la componente  $j$  es  $\mu_j = RT[\phi_j(T) + \ln P + \ln x_j]$ , resultando para la afinidad

$$\begin{aligned} \mathcal{A} &= \sum_{j=A}^D \mu_j \nu_j = \sum \nu_j RT [\phi_j(T) + \ln P + \ln x_j] \\ &= \sum_{j=A}^D \nu_j RT [\phi_j(T) + \ln P] + RT \ln \frac{x_C^{\nu_C} x_D^{\nu_D}}{x_A^{|\nu_A|} x_B^{|\nu_B|}} \end{aligned}$$

(recordemos que  $\nu_A$  y  $\nu_B$  son negativos). De esta expresión puede verse que la afinidad tiende a  $-\infty$  a medida que  $\xi \rightarrow 0$  y a  $+\infty$  cuando  $\xi \rightarrow n_o + n'_o$ , tal como habíamos indicado en el gráfico de anterior.

Para un sistema en equilibrio químico a  $T$  y  $P$  fijos, vemos que el cociente  $x_C^{\nu_C} x_D^{\nu_D} / (x_A^{|\nu_A|} x_B^{|\nu_B|})$  debe ser constante, ya que  $\mathcal{A}$  debe anularse. Una forma alternativa de expresar la condición anterior para el equilibrio es

$$\ln \left[ \frac{x_C^{\nu_C} x_D^{\nu_D}}{x_A^{|\nu_A|} x_B^{|\nu_B|}} P^{\nu_C + \nu_D + \nu_A + \nu_B} \right] = \ln K(T),$$

donde  $\ln K(T) \equiv -\sum_j \nu_j \phi_j(T)$  sólo depende de  $T$ . Este resultado se conoce con el nombre de *ley de acción de masas*. Suele tabularse  $K(T)$  para cada reacción, de modo que para cada  $T$  y  $P$  puede conocerse el conjunto de fracciones molares si se tienen como datos los  $\{n_j\}$  iniciales, utilizando las relaciones (6).

## 5.8. Enfriamiento y licuefacción de gases

Para proseguir con las aplicaciones de los potenciales termodinámicos veremos a continuación dos métodos de enfriamiento de gases: el *efecto Joule* o expansión libre y el *efecto Joule-Thomson* o de “estrangulamiento”.

### 5.8.1. Efecto Joule (expansión libre)

En este experimento se permite al gas expandirse repentinamente de un volumen  $V_i$  a un volumen final  $V_f$ , manteniendo siempre aislado térmicamente el sistema. Como el proceso se realiza removiendo las paredes internas que confinaban el gas al volumen  $V_i$ , el trabajo realizado por el sistema es nulo, al igual que el calor absorbido del exterior

$$W = 0 \quad \text{y} \quad \Delta Q = 0 \quad \Rightarrow \quad \Delta U = 0.$$

Como sabemos que este proceso es irreversible, habrá un incremento en la entropía del sistema. Independientemente de cuál sea el proceso real, ideamos una sucesión cuasiestática de expansiones libres infinitesimales que lleve al sistema del estado inicial  $i$  al estado final  $f$ . Para dicho proceso, escribimos los cambios diferenciales en la energía interna como

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,n} dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T,n} dV = 0.$$

De esta manera podemos encontrar una relación entre los incrementos diferenciales (y luego, cambios finitos) de volumen y los cambios de temperatura:

$$dT = - \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T,n} \left( \frac{\partial T}{\partial U} \right)_{V,n} dV = \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_{U,n} dV.$$

(En la sección 5.4 habíamos comenzado directamente por esta última expresión.) En el último miembro, el factor que acompaña a  $dV$  se denomina *coeficiente diferencial de Joule*. Como para un proceso reversible a  $n$  constante se cumple  $dU = T dS - P dV$ , ya habíamos notado que

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

y además habíamos obtenido la relación de Maxwell (5)

$$\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T,n} = \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V,n}.$$

Reemplazando esta identidad en la anterior obtuvimos también

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,n} = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,n} - P.$$

Para el caso de un gas ideal,  $P = nRT/V$ , de manera que

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,n} = 0 \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{U,n} = 0,$$

es decir,  $T$  no cambia durante la expansión libre de un gas ideal.

Si se trata de un fluido de Van der Waals,

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad \Rightarrow \quad T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,n} = \frac{RT}{v-b},$$

de manera que

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,n} = \frac{a}{v^2}$$

y por ende no se anula el coeficiente diferencial de Joule. Para completar la evaluación, notemos que

$$n \left(\frac{\partial c_v}{\partial V}\right)_{T,n} = T \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} = T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,n} = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_{V,n} = 0,$$

lo que significa que  $c_v$  no depende de  $V$ . Este resultado permite sugerir, por encima del punto crítico, la aproximación termodinámicamente consistente de reemplazar  $c_v$  por el calor específico correspondiente a un gas ideal<sup>1</sup>. Para el caso de un gas monoatómico,  $c_v = \frac{3}{2}R$ , de manera que

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{U,n} = - \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,n} \left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_{V,n} = -\frac{2}{3} \frac{an}{RV^2}.$$

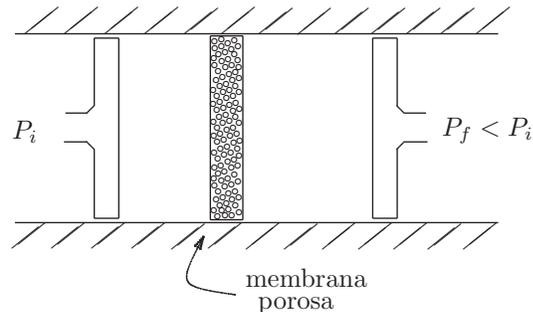
Habiendo aproximado  $c_v$  como independiente de  $T$ , puede integrarse esta ecuación para tener una idea de cuánto cambia la temperatura en un caso general:

$$T_f - T_i = \frac{2an}{3R} \left(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_i}\right).$$

Como  $V_f > V_i$ , el salto térmico es negativo: los gases reales se enfrían al cabo de una expansión libre. Para 1 mol de gas que ocupa un volumen de 1  $\ell$  a  $T_i \simeq 100$  K, y permitiendo una expansión libre hasta  $V_f = \infty$ , el salto térmico sería de  $10^{-3}$  K. En virtud de que este resultado es bastante pobre, el enfriamiento industrial de gases no se realiza mediante este método, sino el descrito en la sección siguiente.

### 5.8.2. Efecto Joule-Thomson (estrangulamiento)

El diseño para este experimento se muestra en la figura: consiste en hacer pasar un gas, inicialmente a temperatura  $T_i$  y presión  $P_i$ , a través de una membrana porosa que le permite descender su presión a un valor  $P_f$ , con el consiguiente cambio de temperatura. El proceso se lleva a cabo en recipientes aislados térmicamente del exterior y es relativamente lento, debido a que la membrana dificulta el paso del gas, por lo que suele aproximarse esta situación mediante una sucesión de procesos cuasiestáticos.



La función de “estrangulamiento” de la membrana porosa se conseguía en la experiencia original mediante láminas de algodón, aunque en la actualidad este dispositivo suele fabricarse de material cerámico.

Como el proceso se lleva adelante aislando térmicamente el sistema, los cambios en la energía interna se deberán solamente al trabajo realizado sobre el sistema:

<sup>1</sup>Como se deduce de lo descrito en la sección 3.3

$$U_f - U_i = W = - \int_0^{V_f} P_f dV - \int_{V_i}^0 P_i dV = P_i V_i - P_f V_f$$

$$\Rightarrow U_f + P_f V_f = U_i + P_i V_i \quad \text{o bien} \quad H_f = H_i ,$$

es decir que el proceso se realiza a *entalpía constante*. Nuevamente, ideamos una sucesión de procesos cuasiestáticos (en este caso, reversibles) que tenga los mismos estados iniciales y finales que el proceso real. De esta manera podemos escribir

$$dH = 0 = T dS + V dP ,$$

donde se ha omitido el término  $\mu dn$  pues el sistema es cerrado. Como deseamos relacionar los saltos térmicos con las variaciones de presión, tomamos  $T$  y  $P$  como variables independientes, de modo que

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{P,n} dT + \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_{T,n} dP .$$

La última derivada puede reemplazarse por  $-(\partial V/\partial T)_{P,n}$ , ya que, análogamente a lo que hicimos en la sección anterior, si escribimos un diferencial de la energía libre de Gibbs para un sistema simple general,

$$dG = -S dT + V dP + \mu dn ,$$

la condición de que sea un diferencial exacto exige

$$\frac{\partial^2 G}{\partial P \partial T} = \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P} \Rightarrow - \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_{T,n} = \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,n} ,$$

que es otra de las llamadas relaciones de Maxwell. Sustituyendo esta identidad en la expresión anterior para  $dH$ , tenemos

$$0 = n c_P dT + \left[ V - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,n} \right] dP ,$$

de donde

$$dT = \frac{1}{n c_P} \left[ T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,n} - V \right] dP \equiv \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_{H,n} dP .$$

El coeficiente que acompaña a  $dP$  se denomina *coeficiente diferencial de Joule-Thomson*. Para el caso de un gas ideal,

$$\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,n} = \frac{nR}{P} \quad \Rightarrow \quad \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_{H,n} = 0 ,$$

lo que significa que los gases ideales tampoco se enfrían mediante este procedimiento. Además, como  $P_i V_i = P_f V_f \rightarrow W = 0$ . Estos resultados podían preverse reescribiendo el coeficiente diferencial de Joule-Thomson como

$$\left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_{H,n} = \frac{v}{c_P} (T\alpha - 1) ;$$

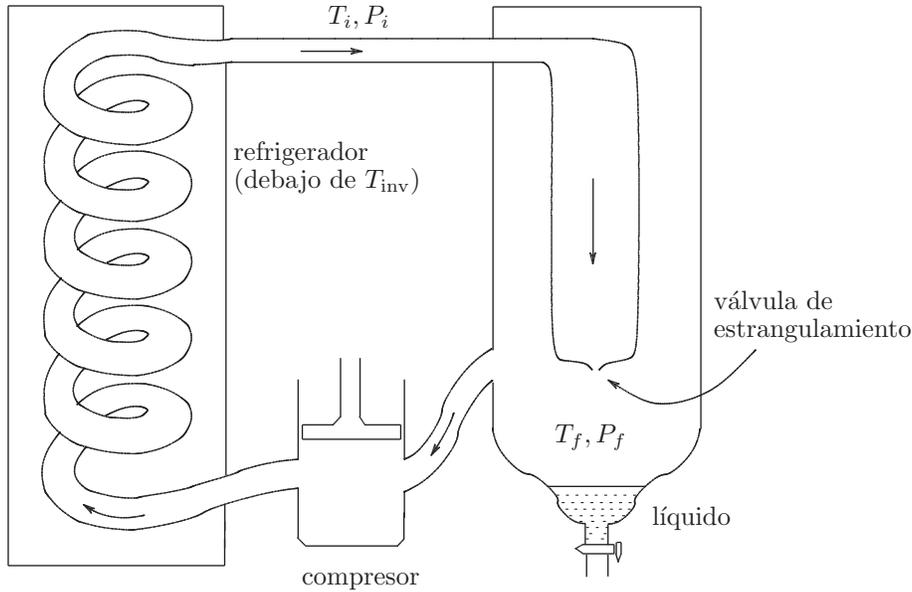
recordando que para un gas ideal

$$\alpha = \frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_{P,n} = \frac{1}{T}$$

es evidente que  $(\partial T/\partial P)_{H,n}$  se anula.

Considerando un gas real como fluido de Van der Waals, se puede ver que para bajas temperaturas el coeficiente diferencial de Joule-Thomson es positivo hasta que se anula al llegar a la denominada temperatura de inversión  $T_{inv}$ . Por encima de este valor el coeficiente cambia de signo, dejándose esta verificación como ejercicio al esmerado lector. Este cambio de signo implica que cuando  $P_f < P_i$ , a bajas temperaturas un gas real se enfría mediante este dispositivo. Obviaremos aquí la obtención de una estimación para el coeficiente de Joule-Thomson en algún caso particular, aunque mencionaremos que en diversos gases se verifica que alrededor de 300 K, por debajo de la temperatura de inversión, el valor de este coeficiente es de aproximadamente  $10^{-6}$  K/Pa para una presión cercana a la atmosférica ( $10^5$  Pa). Si bien este valor parece pequeño, es fácil lograr diferencias de presión importantes, con lo cual, el enfriamiento mediante este método resulta muy eficiente, y es el utilizado para lograr la licuefacción de gases a nivel industrial.

Un esquema simplificado del dispositivo utilizado para aprovechar este método se muestra en la figura. El gas es preenfriado en un ambiente refrigerado para llevarlo a temperaturas inferiores a la de inversión. De allí pasa a una ampolla con una temperatura  $T_i$  y presión  $P_i$ . El gas sale a continuación a un ambiente a presión  $P_f$  atravesando una válvula de estrangulamiento, de modo que su temperatura desciende, tal como se describió en los párrafos anteriores. A medida que se avanza con el ciclo las temperaturas descienden hasta que finalmente se consigue líquido que se extrae del depósito mediante un robinete.

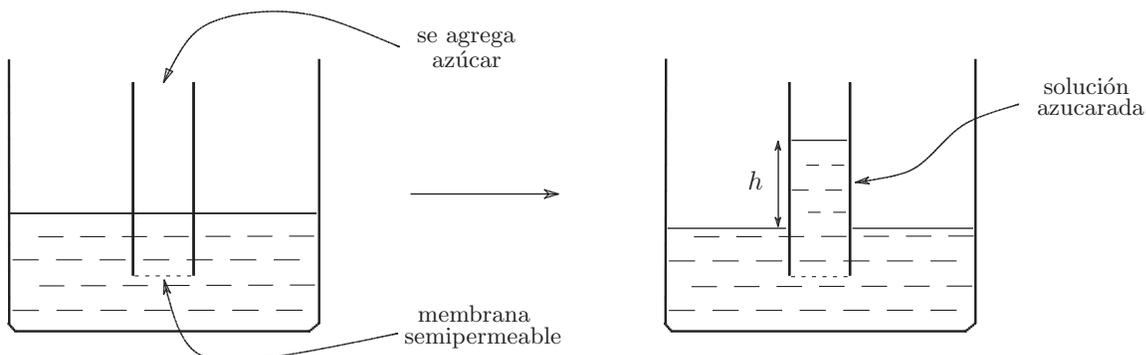


Si bien al analizar el efecto Joule-Thomson notamos que  $H$  es constante, prácticamente no utilizamos el concepto de entalpía como potencial termodinámico (quizás podríamos haber prescindido de mencionarla). En realidad, debido a que  $H = H(S, P, \{n_j\})$ , es difícil imaginar procesos a  $S$  constante, aunque sí a  $P$  y  $\{n_j\}$  constantes. En esos casos se piensa a  $H$  como “potencial de calor”, ya que si  $P$  y  $\{n_j\}$  se mantienen constantes, los cambios diferenciales  $dH$  coinciden con el ingreso de calor  $dQ$  al sistema considerado.

Algo similar hemos visto en el caso de reacciones químicas, en las que se libera energía al producirse un enlace, interpretándose ese “calor” como energía absorbida por el sistema durante las mencionadas reacciones. Cuando éstas ocurren en sistemas cerrados a presión constante, esa energía se denomina también *entalpía de formación*. Por ejemplo, por cada mol que produce la reacción  $C + O_2 \rightarrow CO_2$  se liberan 394 J a  $25^\circ C$  y 1 atm; en ese caso, la entalpía de formación es 394 J/mol.

## 5.9. Presión osmótica

La circulación de la savia en las plantas es un ejemplo de lo que se denomina ósmosis. Para visualizarlo, pensemos en un experimento sencillo que consiste en una vasija rosa con agua en la cual sumergimos un tubo abierto que en el extremo inferior posee una membrana permeable al agua pero no al azúcar (mucho menos al dulce de membrillo, sobre todo si conserva su envoltorio celofánico). Evidentemente, al comienzo del experimento el nivel de agua será idéntico dentro y fuera del tubo.



Al agregar azúcar en el tubo tendremos allí una solución azucarada, observándose que el nivel de líquido en su interior sube. Si la densidad de la solución es  $\rho_s$ , el desnivel es  $h$  y la aceleración de la gravedad es  $g$ , la diferencia de presión creada puede escribirse como

$$\pi = \rho_s g h .$$

Esta diferencia de presión se denomina *presión osmótica* y debe ser resistida por la membrana semipermeable. Aquí hemos supuesto que la densidad del agua pura es prácticamente la misma que la de la solución, una aproximación válida si la concentración de azúcar en la solución es pequeña.

La condición de equilibrio en el intercambio de materia a través de la membrana implica que los potenciales químicos del agua deben igualarse para ambos líquidos, de modo que si  $P_a$  es la presión en el agua pura justo en contacto con la membrana debe cumplirse

$$\mu_a^o(T, P_a) = \mu_a^{(s)}(T, P_a + \pi) . \quad (7)$$

Con el supraíndice  $o$  nos referimos al agua pura, mientras que  $(s)$  señala la solución azucarada. Aceptando que el potencial químico de una sustancia pura debe corregirse cuando se tiene una solución muy diluida como si se tratara de un gas ideal, es decir, sólo debe agregarse a  $\mu^o$  el término correspondiente a la entropía de mezcla, podemos escribir

$$\mu_a^{(s)}(T, P_a + \pi) = \mu_a^o(T, P_a + \pi) + RT \ln x_a , \quad (8)$$

donde  $x_a$  es la fracción molar del agua en la solución (muy próxima a 1). La verificación de que el último término es la corrección que aparece en el caso de gases ideales queda como ejercicio sencillo, pues ya se han obtenido expresiones para el potencial de Gibbs en el caso de un sistema multicomponente. La aproximación introducida aquí es razonable en el sentido de que ésta es la primera corrección al potencial químico que podemos intentar; la mayoría de las soluciones diluidas se describen adecuadamente mediante esta corrección.

Para el caso del agua pura, la relación de Gibbs-Duhem o la mera definición del potencial de Gibbs (molar) nos permite escribir

$$\left( \frac{\partial \mu_a^o}{\partial P} \right)_T = v_a \quad \Rightarrow \quad \mu_a^o(T, P_a + \pi) - \mu_a^o(T, P_a) = \int_{P_a}^{P_a + \pi} v_a \, dP . \quad (9)$$

Por otro lado, como la compresibilidad isotérmica es “bastante” independiente de la presión,

$$\kappa_T \equiv -\frac{1}{v_a} \left( \frac{\partial v_a}{\partial P} \right)_T \quad \Rightarrow \quad d \ln v_a(P) = -\kappa_T \, dP \quad \Rightarrow \quad \ln \frac{v_a(P)}{v_a(0)} = -\kappa_T P ,$$

de manera que podemos escribir

$$v_a(P) = v_a(0) e^{-\kappa_T P} \approx v_a(0) (1 - \kappa_T P)$$

para valores pequeños de  $P$ . Con esta aproximación la integral de (9) resulta

$$\mu_a^o(T, P_a + \pi) - \mu_a^o(T, P_a) = \pi \langle v_a \rangle ,$$

donde

$$\langle v_a \rangle = v_a(0) \left[ 1 - \frac{\kappa_T}{2} (2P_a + \pi) \right]$$

es el valor medio de  $v_a$  entre  $P_a$  y  $P_a + \pi$ . Utilizando la relación (8) podemos ahora escribir la condición (7) como

$$-RT \ln x_a = \mu_a^o(T, P_a + \pi) - \mu_a^o(T, P_a) ,$$

de manera que en el equilibrio

$$-RT \ln x_a = \pi \langle v_a \rangle .$$

Como nuestra solución es muy diluida,  $x_a$  es muy próximo a 1 y la fracción molar del azúcar  $x_z$  en la solución es muy pequeña, de modo que para los correspondientes números de moles (en la solución) se cumple la relación  $n_z/n_a \ll 1$ . Podemos entonces aproximar

$$\pi \langle v_a \rangle = -RT \ln x_a = RT \ln \left( 1 + \frac{n_z}{n_a} \right) \simeq RT \frac{n_z}{n_a} ,$$

o bien, aceptando que el volumen de la solución  $V^{(s)}$  puede aproximarse como  $\langle v_a \rangle n_a$ , se llega a la *ley de Van't Hoff*

$$\pi V^{(s)} = n_z RT .$$

Es interesante notar que este comportamiento del soluto en la solución azucarada es análogo al de un gas ideal, y aunque sabemos que sus naturalezas son muy diferentes, esta identidad representa con bastante fidelidad muchos fenómenos que ocurren en soluciones diluidas.

Para completar esta ilustración, veremos el caso de la reducción de la presión de vapor en un líquido que coexiste con su correspondiente vapor cuando al líquido se agregan solutos no volátiles. Cuando el sistema se conforma de dos fases puras, la coexistencia significa

$$\mu_{\text{liq}}^{\circ}(T, P) = \mu_{\text{gas}}^{\circ}(T, P) .$$

Al agregar un soluto, la nueva presión de coexistencia será  $P'$ , y el potencial químico del líquido se modifica como señalamos más arriba

$$\mu_{\text{liq}}(T, P') = \mu_{\text{liq}}^{\circ}(T, P') - x RT ,$$

donde  $x$  es la fracción molar del soluto en el líquido. Teniendo presente que la diferencia  $P' - P$  será pequeña, podemos aproximar

$$\mu_{\text{liq}}^{\circ}(T, P') = \mu_{\text{liq}}^{\circ}(T, P) + v_{\text{liq}}(T, P) (P' - P)$$

y

$$\mu_{\text{gas}}^{\circ}(T, P') = \mu_{\text{gas}}^{\circ}(T, P) + v_{\text{gas}}(T, P) (P' - P) .$$

Entonces en el equilibrio debe cumplirse

$$\mu_{\text{gas}}^{\circ}(T, P') = \mu_{\text{liq}}^{\circ}(T, P') - x RT \quad \Rightarrow \quad P' - P = - \frac{x RT}{v_{\text{gas}} - v_{\text{liq}}} .$$

Vemos entonces que al agregar un soluto no volátil a un líquido coexistiendo con su vapor, la presión de vapor *disminuye* ( $P' < P$ ). En particular, si tomamos  $v_{\text{gas}} - v_{\text{liq}} \simeq v_{\text{gas}}$  y  $P v_{\text{gas}} = RT$ , obtenemos la *ley de Raoult*

$$\frac{\Delta P}{P} \simeq -x .$$

## 6. La estabilidad de los sistemas termodinámicos

Hemos dicho desde un comienzo que basamos nuestra teoría en el postulado de máxima entropía, lo que significa que cuando un sistema arriba a un estado de equilibrio debe cumplirse  $dS = 0$  y  $d^2S < 0$ . Si bien hemos impuesto la primera condición en algunos ejemplos, no hemos explotado demasiado la segunda, que es la que determina la estabilidad de los estados de equilibrio predichos.

Las consideraciones que pueden hacerse sobre estabilidad conducen a algunas de las predicciones más interesantes de la termodinámica, como lo son las transiciones de fase, tema que analizaremos apasionadamente en el próximo capítulo.

Supongamos dos sistemas gaseosos simples idénticos descritos mediante cierta relación fundamental  $S = S(U, V, n)$ . Imaginemos estos sistemas en un recipiente, separados por una pared completamente restrictiva (adiabática, rígida e impermeable a la materia), ambos inicialmente en el mismo estado descrito por  $U$ ,  $V$  y  $n$ . Para mostrar que  $S$  no puede ser una función convexa de  $U$  consideremos la situación en que fluyera cierta cantidad  $\Delta U$  de uno de los sistemas al otro. Si el estado inicial de cada sistema se halla en la región convexa, tendríamos

$$S(U + \Delta U, V, n) + S(U - \Delta U, V, n) > 2S(U, V, n) .$$

Esto significa que si removiéramos la adiabaticidad de la pared divisoria, el sistema conjunto “elegiría” trasladar energía de una región a otra para aumentar su entropía. Pero entonces el estado original no es de equilibrio, ya que el sistema espontáneamente crearía inhomogeneidades internas, contradiciendo la noción que tenemos sobre equilibrio termodinámico. Casualmente estas inhomogeneidades son las que hallaremos cuando analicemos una transición de fase.

La condición para la estabilidad *global* de los estados termodinámicos es entonces la *concavidad* de  $S$ :

$$S(U + \Delta U, V, n) + S(U - \Delta U, V, n) \leq 2 S(U, V, n) \quad \forall \Delta U .$$

En el caso en que tomamos  $\Delta U \rightarrow 0$ , esta condición se transforma en una restricción “local”

$$\left( \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right)_{V,n} \leq 0 .$$

Vale la pena notar que esta condición de estabilidad local es menos restrictiva que la anterior, ya que sólo explora entornos muy pequeños alrededor de cada estado ( $\Delta U$  infinitesimales).

El mismo razonamiento puede repetirse dejando constante  $U$  en cada subsistema y permitiendo que haya variaciones en los volúmenes, manteniendo siempre el volumen total constante. Así llegamos a una condición que involucra las variaciones  $\Delta V$ , o  $\Delta X$  para un sistema general:

$$S(U, X + \Delta X, n) + S(U, X - \Delta X, n) \leq 2 S(U, X, n) \quad \forall \Delta X .$$

Análogamente, para  $\Delta X \rightarrow 0$ ,

$$\left( \frac{\partial^2 S}{\partial X^2} \right)_{U,n} \leq 0 .$$

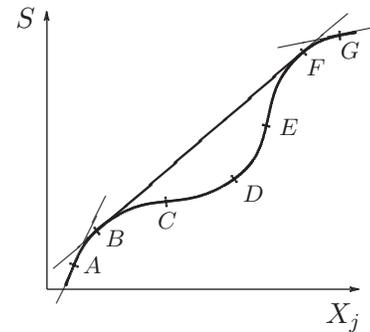
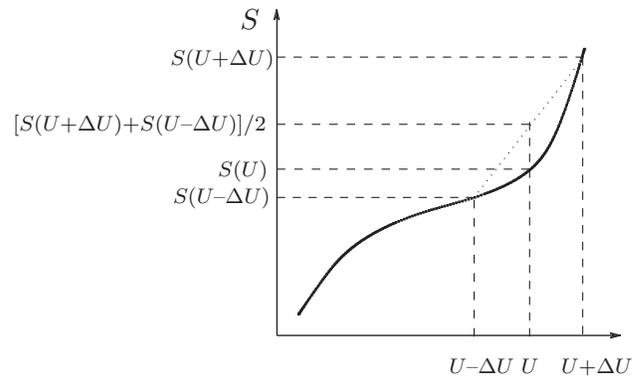
En realidad suele suceder que, a partir de cálculos estadísticos o de interpolaciones a observaciones experimentales, se obtienen ecuaciones fundamentales que no satisfacen las condiciones de estabilidad deducidas aquí. En esos casos la ecuación fundamental estable se construye con la envolvente de las tangentes que pasan siempre por encima de la curva (*tangentes superiores*). Así es que en el ejemplo de la figura siguiente se reemplaza entonces el tramo  $BCDEF$  por el segmento recto que une  $B$  con  $F$ .

Si bien esta construcción puede parecer caprichosa, no lo es (¡no, no, no y no!). Para ver que no es tan arbitraria, basta pensar que todos los estados que quedan empalmados con el segmento recto no tienen problemas de estabilidad, y al arribar a los puntos  $B$  y  $F$  las derivadas  $\partial S / \partial X_j$  son en realidad variables intensivas;

de este modo se tienen dos estados a los que se llega con las mismas variables termodinámicas, y la posibilidad de pasar del estado  $B$  al  $F$  aparece como una alternativa obvia.

Vale la pena resaltar que sólo los estados comprendidos en el tramo  $CDE$  no satisfacen los requisitos de estabilidad local; en el tramo  $BC$  y  $EF$  los estados son “localmente estables”, pero “globalmente” inestables.

Un punto en el segmento recto  $BF$  corresponde a una *mezcla* de sistema: parte del mismo está en el estado  $B$  y el resto, en el estado  $F$ ; esto es lo que se observa como *separación de fases* y será motivo de análisis en el próximo capítulo.



Si consideramos simultáneamente a las variables  $U$  y  $X$ , el criterio de estabilidad implica

$$S(U + \Delta U, X + \Delta X, n) + S(U - \Delta U, X - \Delta X, n) \leq 2 S(U, X, n) \quad \forall \Delta U, \Delta X ,$$

que equivale a las dos condiciones halladas más arriba además de la condición

$$\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \frac{\partial^2 S}{\partial X^2} - \left( \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial X} \right)^2 \geq 0 ,$$

y en este caso hablamos de los *planos tangentes superiores* a la hipersuperficie definida por la ecuación fundamental. Aquí conviene notar que aunque el aspecto de estas condiciones sugiere lo contrario, no estamos buscando el máximo de  $S$  como función de  $U$  y  $X$ , ya que estas variables se mantienen fijas al utilizar el principio de máxima entropía.

### 6.1. Condiciones de estabilidad para los potenciales termodinámicos

Para hallar las condiciones de estabilidad que debe cumplir la energía interna, simplemente hay que transcribir con cuidado el desarrollo anterior, utilizando el principio de energía mínima en lugar del principio de entropía máxima. De esta manera arribamos a conclusiones similares, pero donde aparece la condición de concavidad para la representación entropía, en la representación energía esto debe traducirse como convexidad; es decir

$$U(S + \Delta S, X + \Delta X, n) + U(S - \Delta S, X - \Delta X, n) \geq 2 U(S, X, n) \quad \forall \Delta S, \Delta X ,$$

Cuando  $\Delta S, \Delta X \rightarrow 0$ , esta condición se traduce como

$$\left( \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_{X,n} \left[ = \left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_{X,n} \right] \geq 0 ;$$

$$\left( \frac{\partial^2 U}{\partial X^2} \right)_{S,n} \left[ = \left( \frac{\partial Y}{\partial X} \right)_{S,n} \right] \geq 0$$

y

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \frac{\partial^2 U}{\partial X^2} - \left( \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial X} \right)^2 \geq 0 .$$

La primera de estas condiciones implica que las capacidades caloríficas molares  $c_X$  son siempre positivas; la segunda impone que, en el caso de un gas, la compresibilidad adiabática  $\kappa_S$  es también positiva. En la próxima sección discutiremos estos resultados más detalladamente.

Estas condiciones pueden trasladarse fácilmente a cualquier transformada de Legendre de la energía interna. Para ello debemos lograr ver qué ocurre con una concavidad de  $U$  al efectuar una transformada de Legendre. Se deja como ejercicio al lector demostrar que, partiendo de que  $U$  es convexa en la variable extensiva  $X_j$  ( $j = 0, 1, \dots; X_j = S, X, \dots, \{\mu_k\}$ ), la transformada  $\psi_j = U - Y_j X_j$  es cóncava en la variable  $Y_j \equiv \partial U / \partial X_j$  (la convexidad en las variables no transformadas se mantiene).

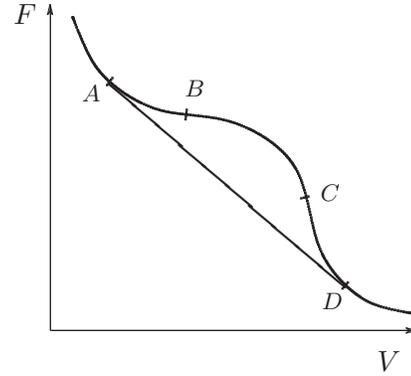
A partir de las condiciones de estabilidad para  $U$ , esta propiedad se traduce como

$$\star \quad \left( \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_{X,n} \leq 0 \quad ; \quad \left( \frac{\partial^2 F}{\partial X^2} \right)_{T,n} \geq 0$$

$$\star \quad \left( \frac{\partial^2 H}{\partial S^2} \right)_{Y,n} \geq 0 \quad ; \quad \left( \frac{\partial^2 H}{\partial Y^2} \right)_{S,n} \leq 0$$

$$\star \quad \left( \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_{Y,n} \leq 0 \quad ; \quad \left( \frac{\partial^2 G}{\partial Y^2} \right)_{T,n} \leq 0$$

Sólo para completar con una ilustración, analicemos el caso del potencial de Helmholtz para un fluido en función del volumen. La gráfica entonces corresponde a una isoterma, y la condición de estabilidad elimina el tramo comprendido entre  $A$  y  $D$ , reemplazándolo por el segmento recto que se ha dibujado. En esta representación es evidente que los estados  $A$  y  $D$  comparten no sólo  $T$  y  $n$ , sino además  $P \equiv -(\partial F/\partial V)_{T,n}$ , de modo que es fácil pensar que dos sistemas en estos estados coexisten en el equilibrio, y el segmento recto permite mezclar partes de esos estados para solucionar el problema de la inestabilidad. Un sistema homogéneo elige entonces distribuirse, una parte en el estado  $A$  y otra en el estado  $D$ , ya que de ese modo se satisface el principio de mínimo para el potencial de Helmholtz.



En este ejemplo vale la pena verificar que si bien los estados comprendidos entre  $B$  y  $C$  quedan excluidos debido a que no satisfacen el criterio de estabilidad local, los tramos  $AB$  y  $CD$  corresponden a las regiones que reconocíamos en las isothermas de los diagramas  $P$ - $V$  para los fluidos de Van der Waals, y representan estados de equilibrio metaestable.

## 6.2. Consecuencias físicas de la estabilidad (local)

Las condiciones obtenidas tienen implicancias físicas en las magnitudes termodinámicas que habitualmente se pueden relevar experimentalmente. En particular, ya hemos visto que

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)_{X,n} \leq 0 \quad \Rightarrow \quad -\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_{X,n} = -\frac{1}{n T^2} \frac{1}{c_X} \leq 0,$$

es decir, en un sistema estable  $c_X \geq 0$ . Del mismo modo, al trabajar con el potencial de Helmholtz para un sistema gaseoso tenemos

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_{T,n} \geq 0 \quad \Rightarrow \quad -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T,n} = \frac{1}{V \kappa_T} \geq 0.$$

de manera que la compresibilidad isotérmica nunca es negativa.

Podemos además utilizar las relaciones

$$c_P - c_v = \frac{T v \alpha^2}{\kappa_T} \quad \text{y} \quad \frac{\kappa_S}{\kappa_T} = \frac{c_v}{c_P}$$

para observar que debe cumplirse siempre

$$c_P \geq c_v \geq 0 \quad (\text{en general, } c_Y \geq c_X \geq 0) \quad \text{y} \quad \kappa_T \geq \kappa_S \geq 0.$$

Para sistemas magnéticos, esta última condición se traduce como  $\chi_T \geq \chi_S \geq 0$ . Aquí vale la pena tener en cuenta que, en virtud de que simplificamos el trabajo magnético diferencial  $\mathbf{B}_e \cdot d\mathbf{M}$  como  $B_e dM$  tomando sólo los módulos, nos hemos referido únicamente a sustancias paramagnéticas. Si la sustancia es diamagnética, es decir, la magnetización inducida se opone al campo externo, falta poner en evidencia que el trabajo magnético debe ser negativo ( $dW = -B_e dM$ ) si sólo involucramos los módulos de estos vectores. Esto se refleja entonces en el hecho de que cuando tomamos  $\chi = \partial M/\partial B_e$  nos referimos en realidad al valor absoluto de la susceptibilidad magnética, que siempre es positivo.

Las relaciones anteriores nos indican que, por un lado, el calor específico a  $X$  o  $Y$  constante es positivo, lo que coincide con la idea intuitiva que traemos de niños: al agregar calor a un sistema, aumentamos su temperatura; lo que además ahora sabemos es que para aumentar la temperatura manteniendo  $Y$  constante hace falta mayor absorción de calor que cuando mantenemos  $X$  constante. Por otro lado, también esperábamos que al aumentar la presión sobre un sistema, éste redujera su volumen; lo que ahora agregamos a nuestro frondoso conocimiento es que cuando la temperatura se mantiene constante esa reducción de volumen es más notoria que cuando se realiza el proceso aislado térmicamente.

### 6.3. Principio de Le Châtelier

La interpretación física de los criterios de estabilidad se da mediante el principio de Le Châtelier, que podemos citar de la siguiente manera:

*Cualquier inhomogeneidad que aparezca en un sistema en equilibrio induce un proceso que tiende a restaurar la homogeneidad original.*

Por ejemplo, pensemos en un fluido en equilibrio, en el cual se absorbe repentinamente un fotón en algún punto, elevando en consecuencia su temperatura. Esto significa que fluirá calor espontáneamente hacia fuera de esa región, con el consecuente descenso de la temperatura de la zona “perturbada”. Es decir, se restaura espontáneamente la homogeneidad que se había alterado.

En realidad, a nivel microscópico siempre se producen inhomogeneidades. Aunque macroscópicamente el equilibrio es estático, hay una dinámica microscópica continua que genera inhomogeneidades espontáneamente, las cuales se disipan en virtud del principio de Le Châtelier.

### 6.4. Principio de Le Châtelier-Braun

Si bien el principio de Le Châtelier establece que cualquier fluctuación induce un proceso para restaurar el equilibrio, hay muchos otros procesos secundarios que se originan a partir de la perturbación. El principio de Le Châtelier-Braun dice que estos procesos inducidos secundariamente también tienden a restaurar el equilibrio.

Un ejemplo nos permitirá comprender mejor esta idea. Para ello consideremos un gas contenido en un cilindro de paredes diatérmicas, cerrado con un pistón móvil mantenido a presión constante, y todo el sistema inmerso en un baño térmico. Si una fluctuación lleva al pistón hacia fuera, el efecto primario que predice el principio de Le Châtelier es que la reducción de la presión en el gas hace que el pistón sea empujado a su posición original. Un segundo efecto es que la expansión infinitesimal altera la temperatura del sistema en  $dT = (\partial T/\partial V)_S dV = -(T\alpha/n c_v \kappa_T) dV$ . Este cambio de temperatura implicará un flujo de calor  $\delta Q$  hacia el sistema, cuyo signo será el mismo de  $\alpha$ , pues  $dT < 0$  ( $> 0$ ) si  $\alpha > 0$  ( $< 0$ ), y la reducción de  $T$  induce flujo de calor hacia dentro (fuera) del sistema. El consiguiente cambio en la entropía del sistema conlleva una modificación en la presión  $dP = (1/T)(\partial P/\partial S)_V \delta Q = (\alpha/n c_v \kappa_T) \delta Q$  que siempre es positivo. Vemos entonces que este proceso secundario también busca opacar la perturbación original.

## 7. Transiciones de fase

Así como el agua líquida a presión atmosférica se solidifica al descender su temperatura por debajo de 273,15 K y se evapora al calentarse por encima de 373,15 K, los sistemas termodinámicos en general pueden existir en diferentes fases: en las temperaturas de transición ocurren cambios abruptos en algunas propiedades macroscópicas.

En general, los sistemas se vuelven menos desordenados a medida que desciende la temperatura: en el caso de un fluido, las fuerzas de cohesión comienzan a ganarle al movimiento térmico, de modo que los átomos se acomodan en estados regidos por cierta regularidad. En el contexto de la termodinámica, sólo nos concentramos en las variables macroscópicas; tal como anticipamos en secciones anteriores, cada transición de fase está asociada con una región lineal en la relación fundamental, que corrige alguna falla en el criterio de estabilidad termodinámica.

Si bien en la coexistencia cada fase tiene sus propiedades termodinámicas bien definidas (por ejemplo,  $T$  y  $P$  constantes), los subsistemas (fases) pueden intercambiar materia al estar en equilibrio, por lo que sabemos que debe cumplirse que los potenciales químicos de cada fase deben ser iguales. Esto significa que tanto  $\mu$  como  $G$  deben cambiar *continuamente* al ocurrir una transición de fase. Las transiciones se clasifican según la continuidad de las derivadas del potencial de Gibbs: cuando hay cambios de estado discontinuos (primeras derivadas de  $G$  discontinuas), tenemos una *transición de fase de primer orden* y los estados correspondientes a cada fase se hallan en regiones separadas del espacio de configuraciones termodinámicas; cuando los cambios de estado son continuos (derivadas superiores discontinuas), nos encontramos con *transiciones de fase continuas* o *de orden superior*, también denominados fenómenos críticos.

En la discusión que prosigue, a menudo invocaremos el caso de los fluidos clásicos, pues conforman uno de los ejemplos más familiares de transiciones de fase de primer orden.

Para comprender mejor la dinámica de una transición fijamos la atención en la energía libre de Gibbs, que para cierta temperatura presenta dos mínimos, uno local y el otro global. En la gráfica que se muestra a continuación, las variables naturales de  $G$  se encuentran fijas y estudiamos las variaciones a causa de algún otro parámetro  $X_j$ , relacionado con la cantidad de sistema en cada fase. Por ejemplo, en el caso de un fluido clásico, mantenemos  $T$  y  $P$  constantes en un sistema cerrado, pero el volumen total  $V$  del sistema puede variar, ya que la densidad de cada fase es diferente.

El sistema está en equilibrio para el valor de  $X_j$  que corresponde al mínimo de  $G$ . Una fluctuación importante puede llevar al sistema al mínimo local vecino, aunque una fluctuación bastante más suave permite que el sistema regrese al mínimo global. Éste puede ser el caso del agua a 1 atm apenas por encima de 373,15 K. El mínimo absoluto se encuentra para cierto estado de menor densidad (vapor); pero puede haber fluctuaciones que provoquen que alguna región del sistema pase al estado de mayor densidad: se forman gotas de líquido “al azar” que rápidamente regresan al estado gaseoso.

Más adelante veremos que en el caso en que  $X_j$  representa el momento magnético, las transiciones involucran fases *paramagnéticas* y *ferromagnéticas*, cuyo estudio es motivo de numerosas investigaciones. Cuando se analizan transiciones en las que se pasa de una estructura cristalina a otra, el parámetro  $X_j$  relevante es una variable de simetría, y resulta suficiente para caracterizar la transición.

Volviendo al gráfico anterior, si ahora reducimos la temperatura del sistema, la forma de  $G(X_j)$  varía paulatinamente, como se muestra en la figura. A la temperatura  $T_2$  el comportamiento en cuanto a la separación de fases es similar al que teníamos para  $T_1$ . Al llegar a la temperatura  $T_3$ , cambia la estructura de nuestro sistema, pues los dos mínimos son equivalentes: ésta es la temperatura de la transición de fase. Por debajo de esta temperatura, el sistema elige el estado de menor  $X_j$ ; en el caso del agua apenas por debajo de 373,15 K, éste es el estado de menor volumen molar o mayor densidad, es decir el estado líquido.

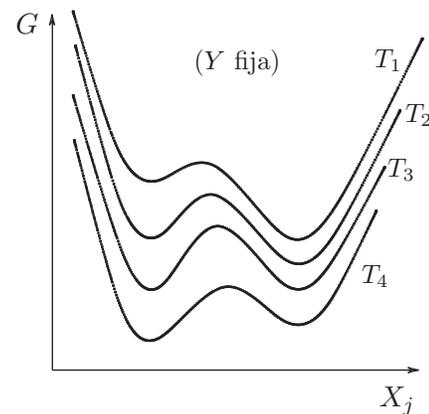
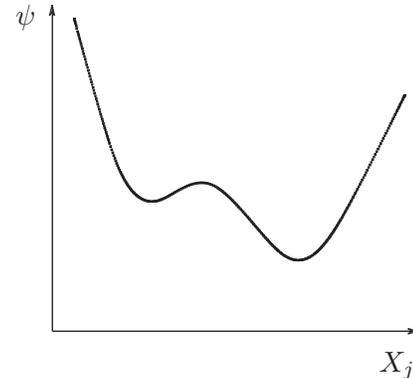
Finalmente, a la temperatura  $T_4$  el sistema elige el estado líquido pues allí el potencial de Gibbs es mínimo, y ese estado es más estable. Es importante mencionar que en este gráfico las ordenadas al origen correspondientes a cada temperatura no necesariamente coinciden.

En el ejemplo que habíamos sugerido con agua por encima de 373,15 K, si el vapor se enfría “suavemente” es posible seguir teniendo vapor aun por debajo de 373,15 K, es decir, puede pasarse de un estado estable a uno *metaestable*: en ese caso, cualquier fluctuación puede provocar que el sistema elija el mínimo global, que corresponde al estado líquido.

Para interpretar mejor las gráficas anteriores, conviene centrar la atención en el caso particular del fluido clásico, en cuyo caso el parámetro  $X_j$  es el volumen. Está claro que el sistema no pasa repentinamente de un volumen correspondiente a la fase líquida a otro correspondiente a la gaseosa. El hecho de que en un punto sean mínimos de  $G$  ‘equivalentes’ significa que cada elemento de masa del sistema puede elegir entre ambas fases, y eso es lo que reconocemos como coexistencia. La combinación de diferentes cantidades de sistema en cada fase debe respetar el volumen total resultante, que debe coincidir con el de la vasija que lo contenga.

Una buena idea para avanzar con el análisis es graficar los mínimos que va teniendo el potencial de Gibbs en cada fase como función de la temperatura, siempre manteniendo fija la presión (o la variable  $Y$  para el caso general). El equilibrio estable corresponde al mínimo valor posible para  $G$ , de manera que la curva real es la *envolvente inferior* de esta gráfica.

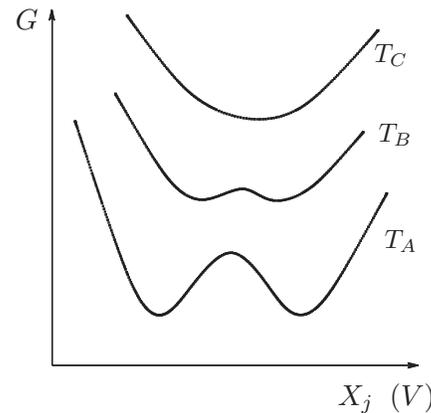
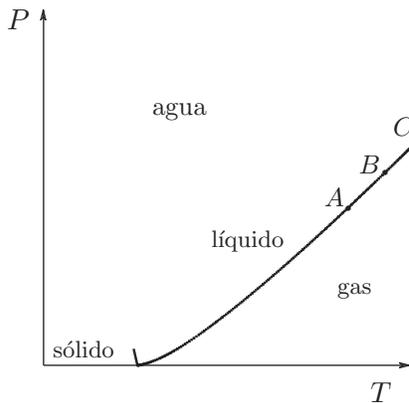
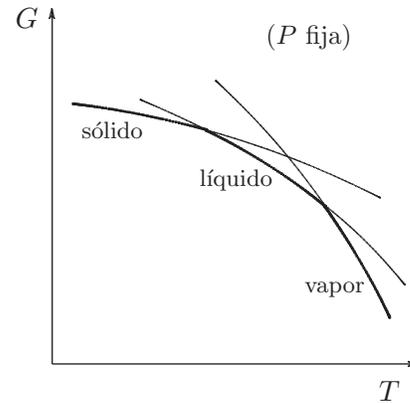
Vemos que aparecen discontinuidades en las derivadas de  $G$  al cruzar las temperaturas de transición. Recordando que  $-(\partial G/\partial T)_{Y,n} = S$ , lo que estamos verificando en realidad es que la entropía es discontinua. Esto es importante por dos razones: por un lado, esta discontinuidad es la que caracteriza a la transición como de



primer orden; por otro lado, veremos en breve que este salto en la entropía se asocia con el calor latente de la transformación.

En estas representaciones faltaría una dimensión que corresponde a las variaciones en la presión ( $Y$ ). A medida que modificamos  $P$ , la curva va cambiando paulatinamente, y la gráfica anterior es simplemente un corte de la superficie que resulta. La energía libre de Gibbs estable es entonces la *superficie envolvente inferior*. La proyección en el plano  $T$ - $P$  de todas las intersecciones de las superficies correspondientes a cada fase nos da una representación conocida como *diagrama de fases*, en el cual cada ‘curva de coexistencia’ delimita regiones para cada una de las fases puras.

Cuando en una curva de coexistencia nos desplazamos hacia temperaturas mayores, podemos representar gráficos análogos a los anteriores teniendo en cuenta que estamos modificando  $T$  y  $P$  para seguir teniendo coexistencia de fases. En el caso del agua, la curva de coexistencia termina en el punto crítico, lo que significa que deja de haber dos fases claramente diferenciadas. Podemos visualizar esto pensando que en el punto  $A$  de la curva de coexistencia que se muestra a continuación, la energía libre de Gibbs posee dos mínimos, tal como habíamos descrito anteriormente. Al acercarnos al punto crítico, como en el punto  $B$ , los mínimos se encuentran muy próximos, o, lo que es equivalente, las propiedades de la fase líquida y la gaseosa se hacen muy similares. Finalmente, en el punto crítico los dos mínimos coinciden, dejando de diferenciarse las propiedades que antes distinguían a las dos fases. La transición deja de ser de primer orden, para convertirse en principio en una de orden superior. Más allá del punto crítico no se aprecian cambios bruscos en las propiedades termodinámicas del sistema.



## 7.1. Discontinuidad en la entropía - Calor latente

Hemos dicho que en cualquier punto de la curva de coexistencia las dos fases tienen el mismo potencial químico (o potencial de Gibbs molar), lo que justamente da lugar a la coexistencia. A determinada  $P$  (en general,  $Y$ ), la capacidad calorífica molar de una sustancia es constante o varía muy poco. Eso ocurre al entregar calor al sistema hasta que se alcanza la temperatura de transición. Si se continúa entregando calor, su temperatura deja de ascender, y en su lugar se obliga a que el sistema cambie de fase.

Mientras el sistema esté en la fase sólida por ejemplo, el valor de la capacidad calorífica molar  $c$  indica cuánto calor debe ingresar para elevar 1 K la temperatura de 1 mol de esa sustancia. Esto significa que la entropía crece continuamente, pues si el sistema consta de  $n$  moles

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{nc dT}{T},$$

y todas las magnitudes involucradas varían continuamente. Cuando se arriba a la temperatura de transición  $T_t$ , es evidente que la entropía salta, ya que cada mol de sustancia pasa de la fase  $A$  a la  $B$  absorbiendo una cantidad de calor  $\ell = T_t(s^B - s^A)$ . Aunque la temperatura no sube, la entropía cambia al pasar a la otra fase; es otra de las derivadas primeras discontinuas del potencial de Gibbs (ya habíamos mencionado el volumen, o las densidades de las distintas fases). Suele escribirse también el calor latente en términos de la entalpía

molar  $\ell = \Delta h = h^B - h^A$ , ya que  $h = Ts + \mu$ , y  $\mu$  cambia continuamente de una fase a la otra (de modo que  $\Delta h = T_t \Delta s$ ).

Al pasar de una fase líquida a una gaseosa, el calor latente se llama *calor de vaporización*; cuando la transición es de sólido a líquido se denomina *calor de fusión* y cuando es de sólido a gas se llama *calor de sublimación*. Los calores latentes suelen referirse alternativamente a un mol o a un gramo de sustancia, y son independientes del método mediante el cual se induce la transición (a presión constante, temperatura constante, etc.).

## 7.2. Ecuación de Clausius-Clapeyron

Si bien ya hemos comentado que el volumen molar (o la densidad) también es discontinuo, conviene mencionar el caso del agua, que presenta la inusual propiedad de tener el volumen molar de la fase sólida mayor que el de la fase líquida en el punto de fusión. Estas propiedades son las que determinan la forma de las curvas de coexistencia, y por ello las correspondientes al agua son diferentes del común de los casos.

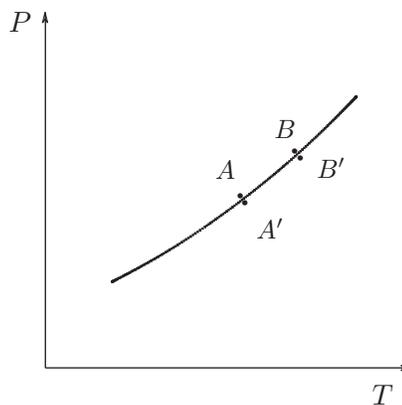
Por ejemplo, al aumentar la presión sobre el hielo se logra que aparezca líquido, permitiendo entre otras cosas la posibilidad de esquiar. Veremos a continuación que este hecho está íntimamente conectado con la relación entre las densidades del hielo y el agua líquida en el punto de fusión.

Cuando cambiamos del estado  $A$  al  $B$  (muy próximos) en la fase fría sobre la curva de coexistencia, la variación  $d\mu = \mu_B - \mu_A$  del potencial químico debe ser igual que la correspondiente variación  $d\mu' = \mu_{B'} - \mu_{A'}$  entre los estados  $A'$  y  $B'$  de la fase caliente, puesto que el potencial químico cambia continuamente. Recordando la relación de Gibbs-Duhem podemos expresar  $d\mu = -s dT + v dP$ , de manera que en la curva de coexistencia

$$-s dT + v dP = -s' dT + v' dP.$$

Definiendo  $\Delta s \equiv s' - s$  y  $\Delta v \equiv v' - v$  se puede escribir

$$\left( \frac{dP}{dT} \right)_{\text{coex}} = \frac{\Delta s}{\Delta v} = \frac{\ell}{T \Delta v}.$$



Esta identidad es conocida como ecuación de Clausius-Clapeyron, en particular cuando se trata de la transición líquido-vapor y se realiza la simplificación  $\Delta v \approx v_{\text{vapor}}$  ( $v_{\text{vapor}} \gg v_{\text{líquido}}$ ).

Además de nuestra idea intuitiva acerca de que el calor latente es positivo cuando se pasa de la fase de temperatura baja a la de temperatura alta, es posible verificar esto fácilmente para una transición en general. Para ello denotamos  $G$  y  $G'$  a los potenciales de Gibbs para las fases de temperaturas baja y alta respectivamente. Sabemos que debajo de la temperatura de transición  $G < G'$ , porque justamente el sistema elige el estado de mínimo para este potencial; por encima del punto de transición  $G' < G$  y el sistema elige la fase de temperatura alta. Se deja como ejercicio para el ingenioso lector mostrar que esto implica que

$$\left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{Y, \{n_j\}} > \left( \frac{\partial G'}{\partial T} \right)_{Y, \{n_j\}},$$

y como  $-(\partial G / \partial T)_{Y, \{n_j\}}$  es la entropía, esta desigualdad significa que  $\Delta s > 0$ .

Es interesante notar entonces que si  $\Delta v > 0$ , la pendiente de la curva de coexistencia es positiva. En el caso de un fluido esto implica que a temperatura fija sobre la curva de coexistencia, un aumento en la presión induce la transición de la fase menos densa a la más densa, aliviando el aumento de presión. Justamente eso es lo que predice el principio de Le Châtelier. En el caso particular del agua,  $\Delta v < 0$  y el aumento de presión del ejemplo mencionado induce la transición sólido-líquido.

## 7.3. Fluido de Van der Waals

Las transiciones de fase de los gases reales suelen estudiarse a partir de las isothermas de un fluido de Van der Waals en un diagrama  $P$ - $v$ . Sin embargo, nosotros ya hemos hallado el potencial de Helmholtz molar  $f \equiv F/n$  para estos sistemas, de manera que podemos aprovechar las simplificaciones que dicha formulación nos provee.

Las curvas  $P$ - $v$  están íntimamente relacionadas con las gráficas  $f$ - $v$ , ya que  $P \equiv -(\partial f/\partial v)_T$ . En la sucesión que se señala en la figura, los estados  $A$  y  $G$  corresponden a situaciones de equilibrio estable, al igual que cualquier punto previo al  $B$  y posterior al  $F$ . En los estados  $C$  y  $E$ , donde la curva  $P$ - $v$  tiene un mínimo y un máximo respectivamente, la curva  $f$ - $v$  presenta puntos de inflexión (cambia su concavidad). Al punto  $D$  corresponde la misma presión que a  $B$  y  $F$ , es decir,  $f$  posee la misma pendiente en estos tres estados.

Como comentamos en capítulos anteriores, si bien el tramo  $BCDEF$  es globalmente inestable, en los tramos  $BC$  y  $EF$  se satisface el criterio de estabilidad local; en el tramo  $CDE$  en cambio esto no vale, pues

$$\kappa_T \equiv -\frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial P} \right)_T = \frac{1}{v} \left[ \left( \frac{\partial^2 f}{\partial v^2} \right)_T \right]^{-1}$$

debería ser siempre positiva. La solución estable que construimos con la envolvente de las tangentes inferiores a la curva determina un tramo en el cual la pendiente  $-P_t$  es constante:

$$P_t = - \left( \frac{\partial f}{\partial v} \right)_T (v = v_B) = - \left( \frac{\partial f}{\partial v} \right)_T (v = v_F).$$

Teniendo presente esta relación es posible evaluar el área comprendida entre la isoterma predicha por la ecuación de Van der Waals y la curva estable:

$$\int_B^F (P_t - P) dv = P_t (v_F - v_B) + (f_F - f_B).$$

El último miembro se anula, ya que la pendiente  $-P_t$  del segmento recto  $BF$  en el potencial de Helmholtz molar es justamente el cociente  $(f_F - f_B)/(v_F - v_B)$ . Esto implica que las áreas sombreadas en la gráfica  $P$ - $v$  son iguales, tal como nos habían contado cuando éramos jóvenes.

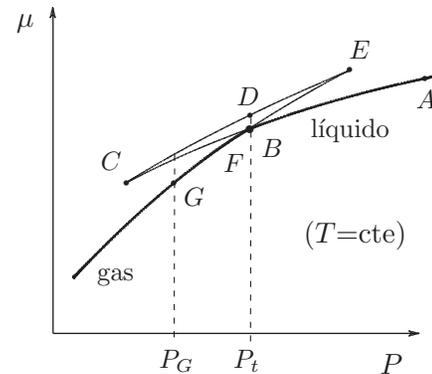
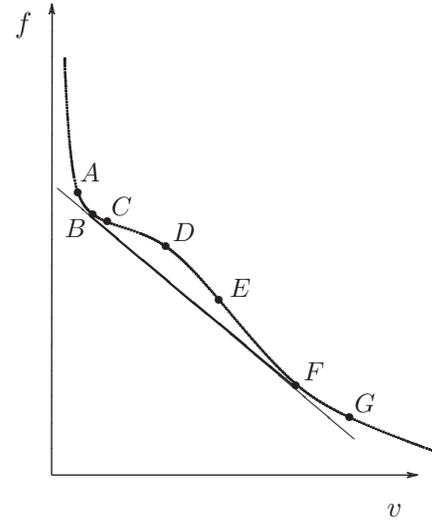
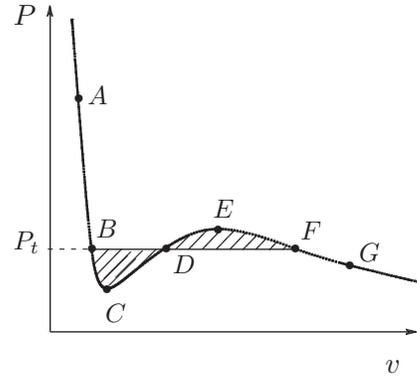
Una forma alternativa de estudiar estas transiciones de fase es analizando el potencial químico en función de  $P$ . A partir de la relación de Gibbs-Duhem  $d\mu = -s dT + v dP$ , para un proceso a  $T$  constante se obtiene

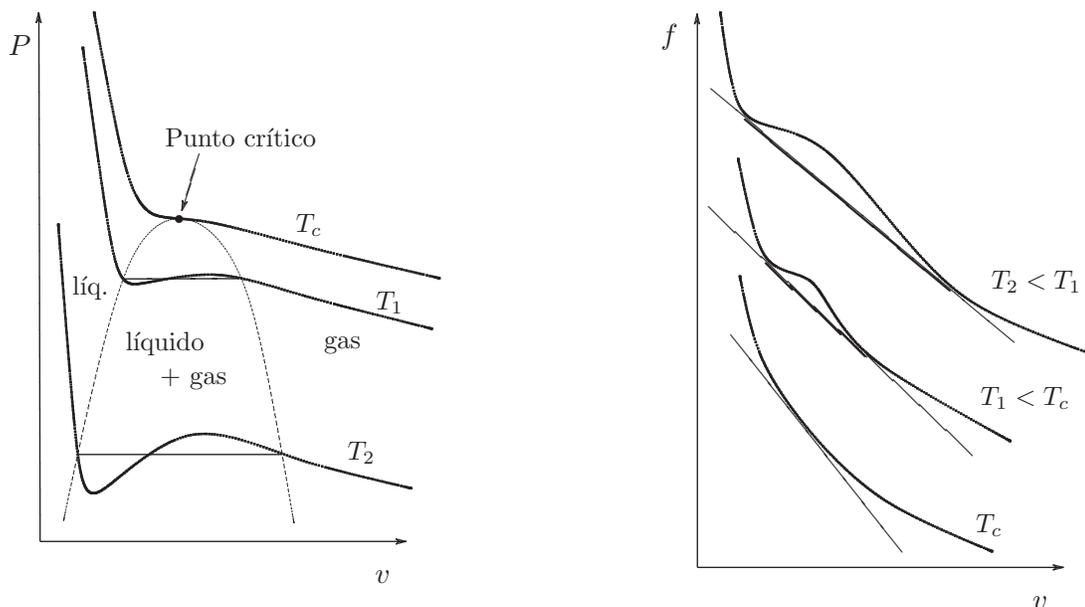
$$\mu = \int v dP + \phi(T)$$

Para interpretar la dependencia de  $\mu$  con  $P$  conviene graficar primero  $v$  como función de  $P$ , es decir la recíproca de la gráfica anterior ( $P$ - $v$ ). En ese caso es posible describir cualitativamente  $\mu(P)$ ; queda depositada la confianza en que el lector demostrará que dicha dependencia es la que se muestra en la figura, y que los sucesivos estados se van correspondiendo con los indicados en ella.

Vemos que todos los tramos de las curvas parciales tienen pendiente positiva, correspondiéndose con el hecho de que  $\partial\mu/\partial P = v > 0$ . También vale la pena observar que, así como  $v(P)$  resulta trivaluada en cierto intervalo, hay valores de  $P$  que se corresponden con tres valores para  $\mu = G/n$ ; puesto que el potencial de Gibbs debe ser mínimo para  $T$  y  $P$  dados, queda claro que el valor de  $\mu$  estable es el menor de esas tres alternativas. Dicho de otro modo, la curva real es siempre la inferior, como se ha señalado en la figura.

A medida que se eleva la temperatura, la diferencia entre los estados que hemos señalado como  $B$  y  $F$  se reduce, y también disminuye la separación entre la tangente en los estados análogos al  $D$  y el segmento recto correspondiente a  $BF$ .





En la transición de fase, los estados correspondientes al segmento  $BF$  representan mezcla de las dos fases, cada una conformada por los estados estables identificados como  $B$  y  $F$ . La fracción molar  $x_i$  de sistema en la fase  $i$  está dada por la llamada *regla de la palanca*, que se deduce fácilmente teniendo en cuenta que el sistema es cerrado. Si el volumen total ocupado por los  $n$  moles del fluido es  $V$  y los volúmenes molares de la fase líquida y gaseosa son  $v_\ell$  y  $v_g$ , debe cumplirse

$$V = n x_\ell v_\ell + n x_g v_g$$

y como  $x_\ell + x_g = 1$ , despejando  $v = V/n = x_\ell(v_\ell - v_g) + v_g$  se obtiene

$$x_\ell = \frac{v_g - v}{v_g - v_\ell} \quad \text{y} \quad x_g = \frac{v - v_\ell}{v_g - v_\ell}.$$

Esto significa que la porción de sistema en una fase es proporcional a la distancia del volumen molar  $v$  del sistema al volumen molar de la *otra* fase.

## 7.4. Exponentes críticos

La mayoría de las transiciones de fase tiene asociada un punto crítico —una de las pocas excepciones es la transición sólido-líquido. En las transiciones de primer orden no hay que esperar que las propiedades de una y otra fase estén relacionadas. Cuando un sistema se aproxima al punto crítico desde temperaturas elevadas, a nivel microscópico se va ordenando, en el sentido de que se conformarán dos fases, cada una con sus propiedades termodinámicas. Cerca del punto crítico surgen fluctuaciones importantes que evidencian la aparición de un nuevo “parámetro de orden”, que finalmente se concreta al arribar al punto crítico. Este parámetro de orden da cuenta del mencionado cambio en algunas propiedades macroscópicas.

Muchas variables termodinámicas llamadas *susceptibilidades generalizadas* divergen en el punto crítico. Entre estas susceptibilidades se encuentran la compresibilidad isotérmica, los calores específicos, las susceptibilidades magnéticas, etc. Una forma usual de caracterizar el comportamiento en esa región es a través de los *exponentes críticos*. Algunos de ellos se definen mediante las siguientes relaciones, válidas para temperaturas próximas a la temperatura crítica  $T_{\text{cr}}$ :

$$\begin{aligned} c_v \text{ ó } c_H &\sim (T - T_{\text{cr}})^{-\alpha} && \text{si } T > T_{\text{cr}}, \\ c_v \text{ ó } c_H &\sim (T_{\text{cr}} - T)^{-\alpha'} && \text{si } T < T_{\text{cr}}, \\ \kappa_T \text{ ó } \chi_T &\sim (T - T_{\text{cr}})^{-\gamma} && \text{si } T > T_{\text{cr}}, \\ \kappa_T \text{ ó } \chi_T &\sim (T_{\text{cr}} - T)^{-\gamma'} && \text{si } T < T_{\text{cr}}. \end{aligned}$$

A lo largo de la curva de coexistencia se analiza el parámetro de orden ( $\Delta v$  en un fluido o  $M$  en el caso de transiciones paramagnéticas-ferromagnéticas), tomando su comportamiento  $\sim (T_{\text{cr}} - T)^\beta$ . Por supuesto, el parámetro de orden se anula para  $T > T_{\text{cr}}$ . Finalmente, al arribar a la isoterma crítica ( $T = T_{\text{cr}}$ ), se define  $\Delta v \sim (P - P_{\text{cr}})^{1/\delta}$  o bien  $M \sim B_c^{1/\delta}$ .

Para todos estos parámetros de orden y exponentes críticos existen determinaciones experimentales y diferentes modelos teóricos o semiempíricos. Con ellos se pueden cotejar predicciones que parten de modelos microscópicos, y es motivo de estudio continuo en mecánica estadística.

Aquí sólo destacaremos como ejemplo de las marcadas fluctuaciones que ocurren al aproximarse al punto crítico el fenómeno de la *opalescencia crítica*. En el caso del agua por ejemplo, el punto crítico se encuentra a 647,29 K y 22,09 MPa; al aproximarse al punto crítico se observa que las moléculas comienzan a aglutinarse en pequeños núcleos anticipando las propiedades que luego diferenciarán la fase líquida de la gaseosa. Las correspondientes fluctuaciones de la densidad hacen que se modifiquen sustancialmente las propiedades dieléctricas del fluido, tornándose blanquecino e incluso opaco, pues prevalece la dispersión de la radiación sobre la transmisión de la misma. Es notable, en particular, cómo se restituye su transparencia cristalina cuando se modifica la temperatura en sólo una fracción de grado Kelvin.

## 7.5. Sistemas multicomponentes

El número de fases que puede coexistir en un sistema no es arbitrario. Por ejemplo, en un sistema monocomponente el potencial químico es función de  $T$  y  $Y$ , de manera que si coexisten dos fases  $I$  y  $II$  debe cumplirse

$$\mu^I(T, Y) = \mu^{II}(T, Y).$$

De aquí se obtiene una relación  $Y(T)$  que habíamos denominado *curva de coexistencia*. Estas dos fases pueden coexistir con otra fase  $III$ , y existirá la posibilidad de que coexistan las tres fases simultáneamente cuando

$$\mu^I(T, Y) = \mu^{II}(T, Y) = \mu^{III}(T, Y).$$

Esto conforma un sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas:  $T$  y  $Y$ . Cuando el sistema tenga solución, tendremos un *punto triple* determinado por estas ecuaciones.

Si ahora consideramos un sistema constituido por  $r$  componentes químicos, en cada fase el potencial de Gibbs será función de las variables  $T, Y, n_1, \dots, n_r$ , o equivalentemente, el potencial de Gibbs molar será función de  $T, Y, x_1, \dots, x_{r-1}$ ; las variables  $x_j$  no son todas independientes ya que están sujetas a la condición  $\sum_{j=1}^r x_j = 1$ .

Los criterios de estabilidad indican que  $G$  y  $\mu$  deben ser cóncavos en  $T$  y  $Y$  y convexos en  $\{n_j\}$  o  $\{x_j\}$ . Cuando falla el criterio de estabilidad en un sistema multicomponente, también ocurren transiciones de fase. Cada fase, en general, tiene una composición distinta: por ejemplo, el agua con sal hierve a presión atmosférica coexistiendo con vapor que siempre es mucho más diluido en sal; justamente en esto se basa la destilación, ya que si se logra condensar nuevamente el vapor, el líquido resultante será agua cada vez más pura.

Así como el número máximo de fases que pueden coexistir en un sistema monocomponente es tres, en un sistema con  $r$  componentes químicos pueden coexistir  $r + 2$  fases. Esta restricción se conoce como *regla de fases de Gibbs*, y para demostrarlo supondremos primero que en nuestro sistema coexisten  $\ell$  fases. La condición de coexistencia implica que el potencial químico de la componente 1 debe igualarse en las  $\ell$  fases:

$$\mu_1^{(1)}(T, Y, \{x_j^{(1)}\}) = \mu_1^{(2)}(T, Y, \{x_j^{(2)}\}) = \dots = \mu_1^{(\ell)}(T, Y, \{x_j^{(\ell)}\}).$$

Éste es un sistema de  $\ell - 1$  ecuaciones independientes relacionando  $T$ ,  $Y$  y las  $(r - 1)$  fracciones molares  $\{x_j^{(k)}\}$  de cada fase  $k$ . La misma condición debe satisfacerse para los potenciales químicos de cada una de las  $r$  componentes, con lo que completamos un sistema de  $r \cdot (\ell - 1)$  ecuaciones para determinar  $2 + \ell \cdot (r - 1)$  incógnitas:  $T, Y, x_1^{(1)}, \dots, x_{r-1}^{(1)}, x_1^{(2)}, \dots, x_{r-1}^{(2)}, \dots, x_{r-1}^{(\ell)}$ . Como el número de ecuaciones no puede ser mayor que el número de incógnitas, debe cumplirse

$$r \cdot (\ell - 1) \leq 2 + \ell \cdot (r - 1) \quad \Rightarrow \quad \boxed{\ell \leq r + 2.}$$

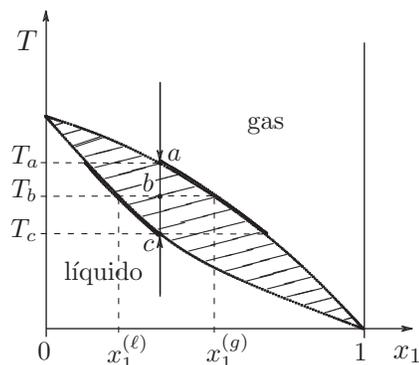
Ya hemos visto que para un sistema monocomponente esta regla se cumple, pues  $r = 1 \Rightarrow \ell \leq 3$ , es decir, a lo sumo pueden coexistir tres fases. En los sistemas binarios,  $r = 2 \Rightarrow \ell \leq 4$ . A estos sistemas nos dedicaremos en las próximas secciones.

## 7.6. Diagramas de fase para sistemas binarios

Estos diagramas son sumamente importantes en áreas como la metalurgia o la química-física, por lo cual veremos un par de ejemplos en esta sección.

Ya habíamos notado que en sistemas binarios el potencial de Gibbs molar  $\mu$  es función de  $T, P$  y la fracción molar  $x_1$  de uno de los componentes químicos. En el caso de soluciones llamadas *regulares* existen dos composiciones que lo minimizan a  $T$  y  $P$  fijos, correspondientes a la separación de una fase líquida y una gaseosa.

En la figura se muestra un ejemplo típico para el cual se ha fijado la presión y se estudia el equilibrio para varias temperaturas. Eligiendo un valor particular de  $x_1$  se puede tener al sistema en estado líquido o gaseoso con esta composición para temperaturas suficientemente bajas o altas respectivamente. La región termodinámicamente inestable es la sombreada, y los estados representados allí no son de equilibrio. Por ejemplo para la fracción molar elegida, cuando la temperatura es  $T_b$ , el sistema se separa en una fase gaseosa con fracción molar  $x_1^{(g)}$  y una fase líquida con  $x_1^{(\ell)}$ . De esta manera, aunque los puntos comprendidos en el área sombreada no representan ningún estado en particular, se sobreentiende que el sistema en ese caso se separa en las dos fases mencionadas, por lo que suele indicarse a esta región como ‘líquido-gas’.



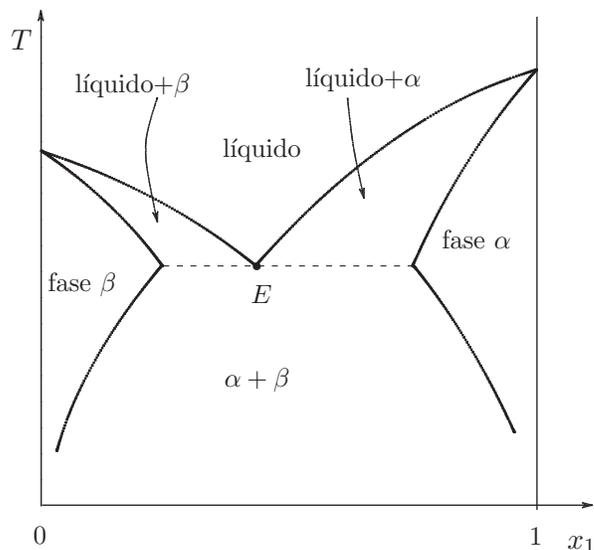
Si se eleva la temperatura del sistema cuando está totalmente en estado líquido, vemos que para cierto valor de temperatura se interseca la curva inferior de la región sombreada. Allí comienza a coexistir la fase líquida con una fase gaseosa cuya fracción molar está dada por la abscisa para la cual la curva superior provee ese mismo valor de temperatura. A medida que la temperatura se eleva, la fase líquida recorre las composiciones dadas por la curva inferior y la fase gaseosa los correspondientes en la curva superior. Esto sucede hasta que la temperatura supera el valor de la intersección con la curva superior y el sistema ha pasado completamente al estado gaseoso.

Siguiendo un razonamiento análogo al desarrollado para el fluido de Van der Waals puede mostrarse que para determinar la porción de sistema en la fase líquida o gaseosa es válida también aquí la *regla de la palanca*.

Si se modifica la presión el diagrama resultante es similar, y la región sombreada puede desplazarse, en general hacia arriba a medida que aumenta la presión.

En el caso de la coexistencia de fases sólidas y líquidas, los sistemas binarios se representan típicamente mediante un diagrama como el de la figura. Para temperaturas altas, el sistema se halla en estado líquido, pero cuando se reduce la temperatura, puede cristalizar en dos fases sólidas que aquí se han señalado como  $\alpha$  y  $\beta$ . En este caso la fase  $\alpha$  es rica en el elemento 1 y la  $\beta$  es rica en la otra componente.

Como en el caso anterior, cuando se cruza una de las curvas el sistema se separa en dos fases, cada una con la fracción molar determinada por las curvas correspondientes. En este diagrama aparece el llamado *punto eutéctico*, que se ha representado en el estado  $E$ . Cuando la fase líquida posee la fracción molar eutéctica, al reducirse la temperatura arribando al estado  $E$  puede coexistir la fase líquida con las dos fases sólidas, cuyas cantidades aparecen nuevamente siguiendo la regla de la palanca. Si bien es cierto que la fase líquida tiene la misma composición que la fracción de sistema en estado sólido, es importante notar que hay en realidad una mezcla de dos fases sólidas, cada una con su composición.



El adecuado conocimiento de este tipo de diagramas de coexistencia es de fundamental importancia en metalurgia, y en particular en la elaboración de piezas que deben ser resistentes a diversos efectos. Un fenómeno particular ocurre cuando los materiales (metales, cerámicos, etc.) son sometidos a cargas, que se deforman de manera regular, independientemente del tiempo que esté trabajando. A medida que se eleva la temperatura, cargas que no causan deformaciones permanentes pueden ahora provocar que los materiales se aplasten, como si en lugar de un sólido rígido estuviéramos trabajando con un material plástico, provocando deformaciones lentas y continuas que dependen del tiempo que dure el proceso. El nombre de este efecto en inglés es “creep”, que significa deslizarse o arrastrarse, y no ha sido traducido al castellano en este contexto, por lo que se lo invoca ingeniosamente como *creep*.

Un ejemplo de este fenómeno ocurre con el tungsteno, cuya temperatura de fusión ronda los 3500°K. Respecto de ella, la temperatura ambiente es muy baja, pero el funcionamiento de una lámpara con filamento de tungsteno eleva la temperatura a unos 2000°C: esta temperatura es suficientemente alta como para que comience a notarse el *creep*, provocándose deformaciones que finalmente hacen que el contacto entre espiras vecinas lleguen a quemar el filamento (vale la pena analizar una lámpara finada para corroborarlo).

La mayoría de los metales se funden a temperaturas altas (por encima de 1000 K), y el *creep* se hace notorio cuando se trabaja a temperaturas medianamente cercanas a las de fusión; por este motivo, este fenómeno resulta poco familiar. Una excepción es el plomo, que se funde a 600 K, de manera que a temperatura ambiente puede observarse el *creep*, por ejemplo en cañerías de algunas instalaciones sanitarias.

Otro ejemplo interesante es el de los glaciares moderados, cuyas temperaturas son próximas a 0°C: el *creep* se evidencia en el arrastre o deslizamiento rápido que hace que los glaciares se desplacen.

Finalmente, conviene citar el caso de los álaves de turbinas, que requieren materiales muy resistentes, en particular resistentes al *creep*, pues para mejorar la eficiencia de los ciclos termodinámicos involucrados se los hace alcanzar temperaturas que rondan los 1000°C. Para lograr esta característica se recurre a ‘super-aleaciones de níquel’, cuyos principales componentes son Ni (59%), Co y W (10% cada uno), Cr (9%), Al (5,5%), Ta (2,5%), Ti y Hf (1,5% cada uno) y otros componentes minoritarios (Fe, Mo, C, etc.). Al solidificarse este material, se forman precipitados de Ni<sub>3</sub>Al, Ni<sub>3</sub>Ti, MoC y TaC que obstruyen posibles dislocaciones: si bien el punto de fusión de esta mezcla es 1280°C y las turbinas operan alcanzando 850°C, se ha logrado un notable éxito al eludir eficientemente las deformaciones permanentes asociadas con el *creep*.

## 7.7. Soluciones binarias regulares

Hemos visto que cuando un fluido consta de una mezcla de diferentes tipos de partículas puede ocurrir una separación del sistema en fases de diferente composición. El caso más sencillo es el de mezclas binarias, y cuando en una mezcla  $A + B$  las partículas no interactúan entre sí el potencial de Gibbs total es

$$G = n_A \mu_A^o(T, P) + n_B \mu_B^o(T, P) + RT n_A \ln x_A + RT n_B \ln x_B$$

(como antes, el supraíndice  $o$  señala el potencial químico de una sustancia pura). Si ahora suponemos que las partículas  $A$  interactúan con las  $B$ , debemos agregar a la energía interna un término proporcional al número de pares  $A-B$  posibles:

$$U_{\text{int}} = \lambda \frac{n_A n_B}{n_A + n_B} .$$

El denominador garantiza que este término también es extensivo. De esta manera, el potencial de Gibbs molar resulta

$$g \equiv \frac{G}{n} = x_A \mu_A^o + x_B \mu_B^o + RT x_A \ln x_A + RT x_B \ln x_B + \lambda x_A x_B . \quad (10)$$

Los sistemas binarios descritos adecuadamente por esta relación se denominan ‘regulares’. El parámetro  $\lambda$  mide la magnitud de las interacciones  $A-B$ : si es positivo, las partículas  $A$  y  $B$  se repelen, mientras que cuando es negativo, se atraen. Para el caso de  $\lambda$  positivo y grande, a  $T$  bajas la repulsión entre moléculas “supera” a la energía térmica, que tiende a mezclar las partículas y homogeneizar el fluido. Por lo tanto el sistema puede separarse en dos fases: una fase rica en  $A$  y otra rica en  $B$ .

El potencial de Gibbs molar puede escribirse en términos de las tres variables independientes  $T, P$  y  $x_A$ . Es posible entonces computar las derivadas

$$\left( \frac{\partial g}{\partial x_A} \right)_{T,P} = \mu_A^o - \mu_B^o + \lambda(1 - 2x_A) + RT \ln \frac{x_A}{1 - x_A}$$

y

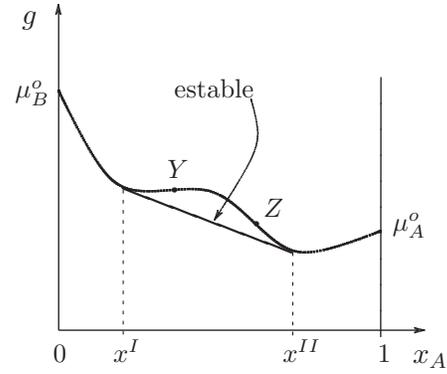
$$\left( \frac{\partial^2 g}{\partial x_A^2} \right)_{T,P} = -2\lambda + \frac{RT}{x_A(1 - x_A)} .$$

El último término del miembro de la derecha toma su valor mínimo ( $4RT$ ) para  $x_A = 1/2$ , de modo que

$$\left( \frac{\partial^2 g}{\partial x_A^2} \right)_{T,P} \geq 4RT - 2\lambda .$$

Esto significa que para  $T < \lambda/(2R)$  hay un intervalo alrededor de  $x_A = 1/2$  para los cuales  $g$  puede ser cóncava, y fuera de ese intervalo será convexa, como debe ser para que el sistema sea termodinámicamente estable.

Podemos analizar esta situación gráficamente, señalado como siempre la curva que describe el sistema estable. Al igual que en los ejemplos anteriores, los estados termodinámicamente aceptables están fuera del tramo  $Y-Z$ , aunque sabemos que si bien algunos estados pueden ser *localmente estables*, globalmente no lo son. Entre las fracciones molares  $x^I$  y  $x^{II}$  el sistema estará conformado por una mezcla de las fases  $I$  y  $II$ .



Es fácil ver que la condición de estabilidad significa que

$$\sum_{i,j} \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial n_j} \right)_{T,P,\{n_{\ell \neq j}\}} \Delta n_i \Delta n_j > 0$$

para variaciones arbitrarias  $\Delta n_i$  y  $\Delta n_j$  (en nuestro caso  $i, j$  pueden valer  $A$  o  $B$ ); además,

$$\left( \frac{\partial \mu_A}{\partial n_B} \right)_{T,P,n_A} = \left( \frac{\partial \mu_B}{\partial n_A} \right)_{T,P,n_B} .$$

De este modo, las cantidades  $\mu_{i,j} \equiv \partial \mu_i / \partial n_j$  conforman una matriz simétrica definida positiva:

$$\mu_{A,A} > 0 ; \quad \mu_{B,B} > 0 ; \quad \begin{vmatrix} \mu_{A,A} & \mu_{A,B} \\ \mu_{B,A} & \mu_{B,B} \end{vmatrix} > 0$$

si la mezcla es estable.

Para procesos a  $T$  y  $P$  constantes, la relación de Gibbs-Duhem implica

$$\sum_{i,j} n_j \left( \frac{\partial \mu_j}{\partial n_i} \right)_{T,P,\{n_{\ell \neq i}\}} dn_i = 0$$

para  $\{dn_i\}$  arbitrarios, de manera que debe cumplirse

$$\sum_j n_j \left( \frac{\partial \mu_j}{\partial n_i} \right)_{T,P,\{n_{\ell \neq i}\}} = 0 \quad (\forall i) .$$

En nuestro caso esto se reduce a

$$n_A \mu_{A,A} + n_B \mu_{B,A} = 0 \quad \text{y} \quad n_A \mu_{A,B} + n_B \mu_{B,B} = 0 ,$$

de donde se deduce que

$$\mu_{A,B} = -\frac{n_B}{n_A} \mu_{B,B} < 0 ,$$

y análogamente  $\mu_{B,A} < 0$ .

Por otro lado, de la ec. (10) podemos evaluar  $\mu_A = (\partial G / \partial n_A)_{T,P,n_B}$ , teniendo presente que

$$\left( \frac{\partial x_A}{\partial n_A} \right)_{n_B} = \frac{x_B}{n} \quad \text{y} \quad \left( \frac{\partial x_A}{\partial n_B} \right)_{n_A} = -\frac{x_A}{n} .$$

Así obtenemos

$$\mu_A = \mu_A^o + RT \ln x_A + \lambda x_B^2 \quad (11)$$

y, análogamente,

$$\mu_B = \mu_B^o + RT \ln x_B + \lambda x_A^2 . \quad (12)$$

De aquí resulta

$$\begin{cases} \mu_{A,A} &= RT \frac{1}{x_A} \frac{x_B}{n} - 2\lambda \frac{x_B^2}{n} \\ \mu_{A,B} &= -\frac{RT}{n} + 2\lambda \frac{x_B x_A}{n} \end{cases}$$

Puede verse que la condición  $\mu_{A,A} > 0$  es equivalente a  $\mu_{A,B} < 0$ , y de ellas resulta que la condición de estabilidad es

$$\frac{RT}{2\lambda} \geq (1 - x_A)x_A.$$

Esta condición se representa en la figura mediante la curva a trazos. A la derecha de ella se tiene una fase rica en  $A$  ( $x_A$  próximo a 1), mientras que a la izquierda, una fase rica en  $B$  ( $x_A$  pequeño). En el punto crítico  $C$  desaparecen las dos fases, y

$$\left( \frac{\partial^2 g}{\partial x_A^2} \right)_{T,P} = \left( \frac{\partial^3 g}{\partial x_A^3} \right)_{T,P} = 0,$$

pero

$$\left( \frac{\partial^4 g}{\partial x_A^4} \right)_{T,P} > 0,$$

por lo que se recupera la condición de estabilidad.

Para cada  $T$ , la condición de coexistencia implica  $\mu_j^I = \mu_j^{II}$ , de manera que, de (11) y (12) obtenemos

$$\begin{cases} RT \ln x_A^I + \lambda(1 - x_A^I)^2 &= RT \ln x_A^{II} + \lambda(1 - x_A^{II})^2 \\ RT \ln x_B^I + \lambda(1 - x_B^I)^2 &= RT \ln x_B^{II} + \lambda(1 - x_B^{II})^2 \end{cases}$$

Como la curva de coexistencia es simétrica respecto de  $x_A = 1/2$ , allí se cumple  $x_A^{II} = 1 - x_A^I$ , de modo que la coexistencia estable se da para

$$\lambda(1 - 2x_A^I) + RT \ln \frac{x_A^I}{1 - x_A^I} = 0,$$

que es la curva continua de la figura. La región debajo de esta curva de coexistencia es la zona en la que efectivamente hay coexistencia. La zona metaestable es la comprendida entre las dos curvas: allí se satisface el criterio de estabilidad local pero no global. El análisis del significado de un punto debajo de la curva de coexistencia es idéntico al que realizamos en los esquemas de coexistencia de las secciones anteriores.

