

CAPÍTULO III
1ª Ley de la Termodinámica
Revisión: agosto 2007

#1 Conservación de la energía

i) Sistema aislado

Hay magnitudes extensivas que se conservan, dando origen a *leyes de conservación* particulares basadas en un gran volumen de evidencia empírica.

- Masa (principio de conservación de la masa). Basado en evidencia empírica puesta en evidencia por Lavoisier.
- Carga eléctrica (conservación de la carga), basado en la observación de neutralidad de la materia.
- Momentum lineal (conservación del momentum)
- Momentum angular, ambos basados en las leyes de la mecánica
- ...
- Energía = principio de conservación de la energía, basado en la evidencia empírica de que no es posible crear energía (idea obsesiva a través de los siglos). El principio de conservación de la energía es especialmente importante y se conoce como 1ª ley, principio o axioma de la termodinámica: "*en un sistema aislado la energía se conserva siempre*" o "*E = constante*"

ii Observaciones históricas

a) Newton no usó el concepto de energía,

b) Leibnitz (1693) notó que en ciertas situaciones la suma:

$$(1/2)mv^2+mgh \text{ se conserva}$$

c) Posteriormente se notó que era necesario sumar otros términos, de modo que en los cursos de mecánica se dice que en ausencia de fuerzas disipativas *la suma de las energías cinética y potencial se mantiene constante*, principio llamado conservación de la energía mecánica.

d) Joule (1850) notó que la energía también se conserva si hay fuerzas disipativas: el *calor* es una forma de transferir energía

d) Einstein (1905) extendió el principio al relacionar la energía con la masa ($E=mc^2$), estableciendo que lo que se conserva es el complejo masa-energía, y no cada uno por separado. Con excepción de los fenómenos nucleares, sin embargo, los cambios de masa asociados a los procesos que se tratará en el curso son tan pequeños que masa y energía se pueden considerar magnitudes separadas.

e) De los trabajos de Heisenberg, en los años 20, se deduce que la energía a veces no se conserva (puede haber violaciones en procesos extremadamente breves, efecto que sólo se ha manifestado en fenómenos a escala subatómica). La energía en los sistemas y procesos que se estudiará en este curso se conserva.

Desde luego, existen magnitudes extensivas que no se conservan:

a) La entropía no se conserva, puede crearse pero no destruirse

b) La superficie tampoco se conserva: puede crearse o destruirse

iii Sistema que interactúa con el medio

La 1ª ley se expresa ahora estableciendo que, puesto que no hay creación ni aniquilación, la variación de la energía contenida en un sistema se debe única y exclusivamente a energía que entró o salió del sistema:

$$E_2 - E_1 = \text{Energía } neta \text{ que entró} \\ = [\text{Energía que entró}] - [\text{Energía que salió}]$$

Nótese que la energía que entra o sale del sistema necesariamente lo hace *a través de la superficie que lo separa del medio*

iv) **Convención:** la energía que *entra* al sistema se toma *siempre* como *positiva*.

2 Trabajo mecánico

Es transferencia de energía asociada a

-transferencia de momentum (trabajo Fdx)

-transferencia de momentum angular (trabajo $\tau d\theta$)

-transferencia de volumen (trabajo PdV)

CONVENCIÓN:

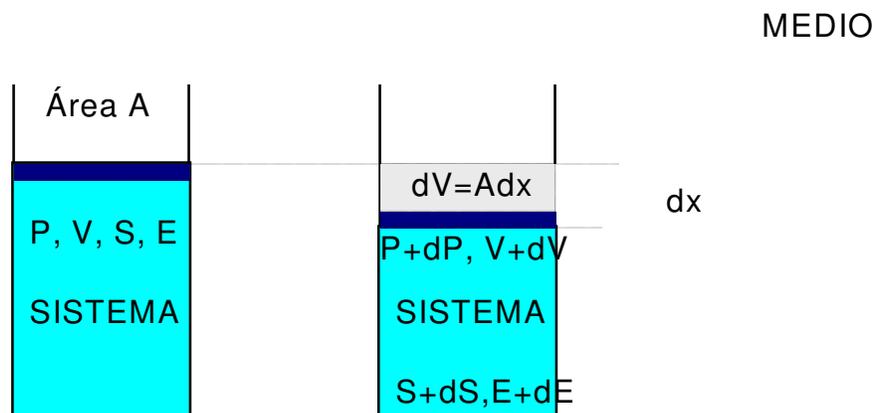
$W =$ TRABAJO REALIZADO POR EL MEDIO **SOBRE** EL SISTEMA (es consistente con la convención general anterior)

Nota: aproximadamente la mitad de los textos usa la convención contraria para el signo de W , por lo que es necesario asegurarse inmediatamente al consultarlos.

i) Estados inicial y final próximos

Se considera un proceso *pequeño*, a veces llamado *infinitesimal*, que consiste en llevar al sistema de un estado de equilibrio a otro muy próximo

a) El medio *comprime* al sistema desde V a $V+dV$



b) La compresión se supone cuasiestática, de modo que la presión ejercida por el medio sobre el émbolo (sin masa) es igual a la presión interna del sistema
Luego, la fuerza que el *medio* ejerce sobre el sistema es $F = P \times A$

c) Trabajo que *el medio* ejerce sobre el sistema

$$\begin{aligned} \text{magnitud} \quad |w| &= |Fdx| \\ &= |P|Adx| \\ &= |PdV| \end{aligned}$$

signo

El gas fue comprimido \Rightarrow se realizó trabajo sobre él
Su energía aumentó $\Rightarrow w > 0$
pero $dV_{\text{sistema}} < 0$
 $\Rightarrow w = -PdV$

trabajo cuasiestático ejercido por el medio **SOBRE** el sistema

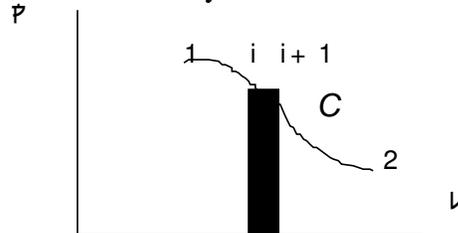
d) La expresión anterior *no es válida si la compresión no es cuasiestática*. En este caso el medio realiza trabajo adicional sobre el sistema (por ejemplo, excita ondas de sonido). El trabajo cuasiestático representa entonces el trabajo *mínimo* que debe realizar el medio para cambiar el volumen del sistema desde V a $V+dV$, es decir, se satisface la desigualdad:

$$w > -PdV$$

donde w es el trabajo **NO** cuasiestático ejercido por el medio **SOBRE** el sistema.

ii) Proceso cuasiestático extendido ("grande")

En el caso más general, los estados inicial y final no son necesariamente próximos:



En este caso se descompone el proceso cuasiestático en una sucesión de procesos cuasiestáticos pequeños

$$(i, P_i, V_i) \rightarrow (i+1, P_{i+1}, V_{i+1} = V_i + dV)$$

proceso para el cual $w_i = -P_i dV$. El trabajo de "1" a "2" sobre la curva C es:

$$W_{(1 \rightarrow 2)_C} = - \sum P_i dV,$$

expresión que, al hacer dV arbitrariamente pequeño, representa el área bajo la curva C y se calcula como la integral:

$$W = - \int_1^2 P_C(V) dV,$$

donde el subíndice "C" indica que $P(V)$ debe evaluarse como función de V sobre la curva "C" en el plano P - V . Es esencial destacar que el valor de la integral *depende* del proceso, es decir, de la curva "C". Técnicamente, se trata de una integral de línea.

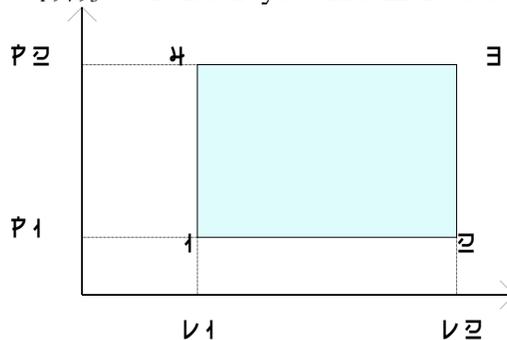
iii) Proceso inverso:

Un resultado elemental de mecánica indica que el trabajo realizado por el medio sobre el sistema en el proceso inverso *sobre la misma trayectoria* es de igual magnitud y signo contrario:

$$W(2 \rightarrow 1)_C = -W(1 \rightarrow 2)_C$$

iv) Ejemplo

Calcular $W_{1 \rightarrow 2 \rightarrow 3}$ y $W_{1 \rightarrow 4 \rightarrow 3}$ sobre las trayectorias indicadas en la figura



$$W_{1 \rightarrow 2 \rightarrow 3} = W_{1 \rightarrow 2} + W_{2 \rightarrow 3} = -P_1(V_2 - V_1) + 0$$

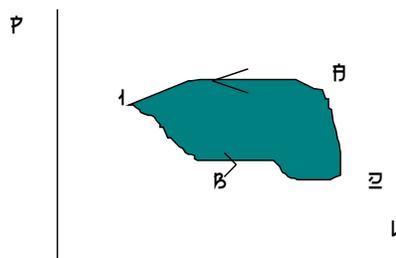
$$W_{1 \rightarrow 4 \rightarrow 3} = W_{1 \rightarrow 4} + W_{4 \rightarrow 3} = 0 + (-)P_2(V_2 - V_1)$$

v) Proceso cíclico: es un proceso en que los estados inicial y final coinciden: estado inicial = estado final,

$W(\text{ciclo}) \neq 0$ en general, porque las fuerzas en general *son* disipativas

En la figura:

$$\begin{aligned} W_{\text{ciclo}} &= W_{a_{1 \rightarrow 2}} - W_{b_{1 \rightarrow 2}} \\ &= (-)\text{área bajo } a \text{ (+) área bajo } b \end{aligned}$$



módulo: $|W(\text{ciclo})| = |\text{área enlazada por la curva}|$

signo: "+" si la curva se recorre en sentido "+" (contrario a las agujas del reloj)
 = "-" si se recorre en sentido -

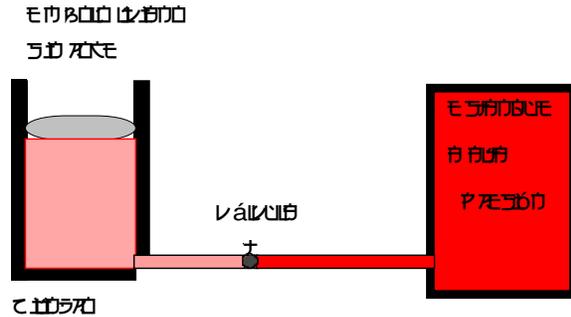
En el ejemplo anterior: $W_{1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4 \rightarrow 1} = (P_2 - P_1)(V_2 - V_1)$

vi) Ejemplo

La válvula del estanque se abre muy poco, de modo que se hace pasar una pequeña corriente de gas al cilindro hasta que éste contiene 10 l de gas (a presión atmosférica). El cilindro estaba inicialmente vacío

a) Calcular el trabajo que el medio realiza sobre el gas.

b) ¿Es el proceso cuasiestático, reversible?



Solución:

1º) Definir el sistema = gas contenido en el estanque, manguera y cilindro

2º) $w = -PdV$, donde V es volumen del sistema

$$\begin{aligned} W &= \int_{V_1}^{V_2} -P(V) dV \\ &= -P(V_2 - V_1) \\ &= -1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot 10^{-2} \text{ m}^3 \\ &= -1013 \text{ J} \end{aligned}$$

El signo (-) significa que el medio (la atmósfera) realizó trabajo negativo (es decir, el sistema se expandió contra el medio)

3º) El medio experimenta un proceso *cuasiestático*, porque todos sus estados intermedios son de equilibrio

4º) El sistema experimenta un proceso *NO cuasiestático*, porque hay un gradiente de presiones a través de la válvula, que corresponde a estados de no equilibrio

5º) No obstante, la frontera del sistema está siempre en equilibrio con el medio, por lo que la interacción entre el medio y el sistema es cuasiestática. Esto autoriza usar la expresión $w = -PdV$

6º) El universo local, (Sistema U Medio), experimenta un proceso *NO cuasiestático* y por lo tanto irreversible.

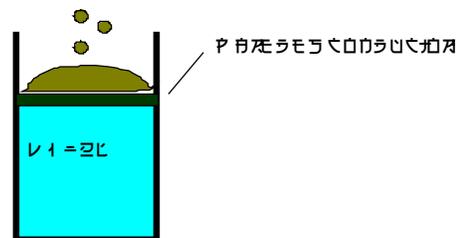
Ejemplo 2

Sistema= gas encerrado en un cilindro

Estado inicial: volumen = 2 litros

Proceso: se dejan caer granos de arena hasta comprimir el gas al volumen de 1 litro

Estado final: por determinar



En este caso el problema no se puede resolver sin conocer propiedades específicas del gas. Si se supone que es ideal, y que la "temperatura" (concepto aun no definido) permanece constante, se cumple la ley de Boyle:

$$PV = \text{constante} = P_1 V_1$$

Luego, durante el proceso, $P = P(V) = (P_1 V_1) / V$

$$W = \int_{V_1}^{V_2} -P(V) dV = -P_1 V_1 \int_{V_1}^{V_2} dV / V = -P_1 V_1 \ln(V_2 / V_1) = +P_1 V_1 \ln 2$$

$$=1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot 2 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \ln(2) = 140 \text{ J}$$

#3 Transferencia térmica de energía

i) Observación básica

Dos sistemas puestos en contacto intercambian energía incluso si la separación entre ellos es:

- rígida (no se realiza trabajo)
- eléctricamente aislante (no fluye carga eléctrica)
- impermeable (no se intercambia masa)
- ...no se intercambia ninguna magnitud "visible"

Se observa que

- sistema "caliente" se enfría
- sistema "frío" se calienta

Se dice que se transfirió energía como *calor*

De este modo parece haber energía transferida por magnitudes "visibles" **L**, **p**, **e**, **V**, que se identifican como energías "mecánica", "eléctrica", etc. Por el contrario, el calor parece estar asociado a la transferencia de magnitudes "ocultas"

ii) Fenomenología

a) Hasta avanzado el siglo XVIII se pensaba que el *calor* era una sustancia, el *calórico*, capaz de fluir. En el lenguaje de hoy diríamos que el calórico se suponía una magnitud extensiva. Sus propiedades habrían sido:

- penetra e impregna los cuerpos al calentar
- los abandona al enfriarse
- posee volumen, con lo que se explicaba la dilatación térmica (esta observación era incorrecta, porque el agua *se contrae* al calentarla desde 0°C a 4°C)

b) *1er experimento de Rumford (1790)*. Rumford, en una fábrica de cañones, notó que al taladrar el bronce éste se calienta, siendo posible hacer hervir enormes cantidades de agua. La observación de Rumford es que se puede calentar cantidades arbitrariamente grandes de agua, dentro de las limitaciones del experimento.

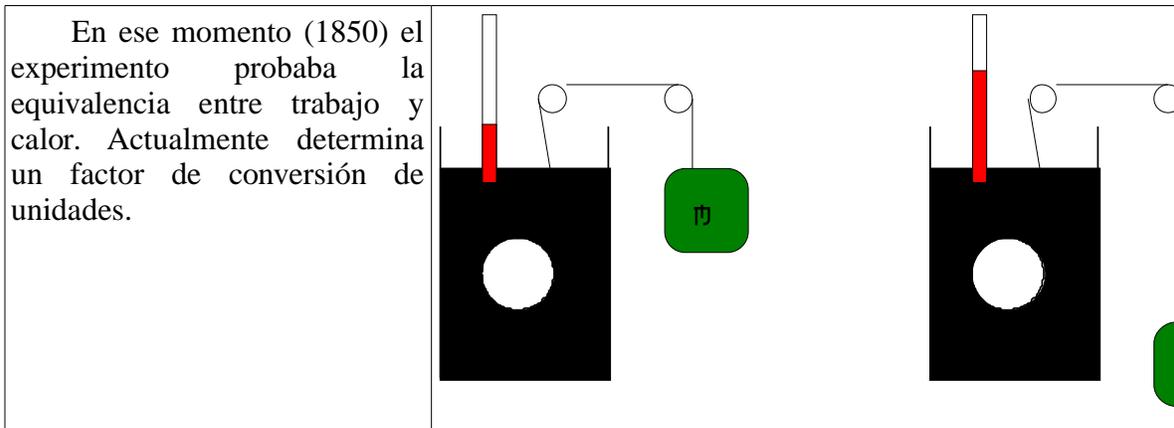
La consecuencia es que el *calórico* no puede ser una sustancia como las demás conocidas, ya que se puede generar en cualquier cantidad (no se conserva, en la terminología actual).

c) *2º experimento*. Rumford notó que el peso de una botella con agua caliente es el mismo que el de la botella con agua fría, por lo que el *calórico* no tendría masa. El experimento puede parecerse ingenuo ahora, pero fija cotas a la masa del hipotético fluido.

Nótese que ninguno de los dos experimentos tendría carácter conclusivo hoy: la entropía no tiene masa ni se conserva (se la puede crear).

d) La equivalencia entre el trabajo mecánico y el calor, como diferentes formas de transferir energía, fue establecida por Joule en 1850.

Su experimento consistió en hacer girar una rueda de paletas inmersa en el agua. Joule observó que existe una *relación definida* entre el trabajo transferido a través de la polea y el aumento de temperatura del agua.



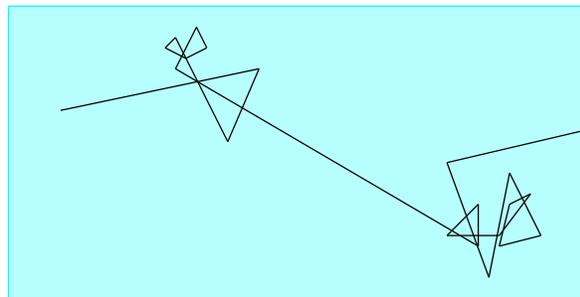
iii) Interpretación actual

El modelo atómico de la materia se considera actualmente como un hecho (no era así en 1850). Es posible observar los átomos individuales por medio del microscopio de efecto túnel (STM) y por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM). Los átomos de un sistema no están en reposo, sino sometidos permanentemente a vibraciones en los sólidos y a traslación en gases y líquidos. De este modo, la energía se puede transferir por colisiones a escala atómica.

a) **Gas:** hay traslación "libre" de las moléculas, moviéndose estas con velocidades promedio del orden de la velocidad del sonido, 340 m/s.

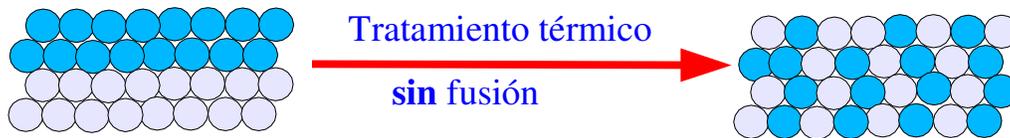
Ejemplos:

- efusión (gas escapa por un orificio)
- movimiento browniano: es el movimiento a trazos de una partícula muy pequeña (como las que se observan en el humo). La explicación, proporcionada por Einstein, es que el movimiento se debe a la asimetría de las colisiones de las moléculas del gas con una partícula muy pequeña.



b) **Líquido:** las moléculas tienen traslación restringida, en el sentido que se mantienen aproximadamente las distancias intermoleculares.

Evidencias de la agitación molecular en líquidos son la difusión (una gota de tinta se mezcla con el agua, aunque no se agite), y la disolución de un sólido (sal), la que también ocurre incluso sin agitación. Se interpreta el transporte de material a través del movimiento molecular.



Metal 1/ metal 2

Aleación

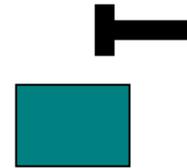
c) Sólidos: los átomos vibran en torno a las posiciones en equilibrio y también pueden migrar. Como ejemplo (difusión en sólidos), considerar una capa metálica depositada sobre un metal diferente:

Puede observarse que después de un tratamiento térmico, sin que se pase en ningún momento por la fase líquida, se forma una aleación. Esto se interpreta suponiendo que los átomos se mueven debido a la excitación térmica.

d) Ejemplos concretos

1º Se observa que después de golpear el bloque con el martillo, ambos están más "calientes":

Parte de la energía de traslación del martillo, energía cinética asociada a parámetros visibles (desplazamiento macroscópico) se transfirió a las vibraciones atómicas (energía asociada a parámetros "ocultos")



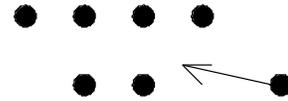
2º Resistencia eléctrica que se calienta por medio de la corriente

-En el modelo atómico, el electrón se mueve por la red atómica

-El campo eléctrico provisto por una batería ejerce fuerza sobre los electrones

-Éstos se aceleran y adquieren energía cinética $(1/2)mv^2$

-Eventualmente, experimentan colisiones, transfiriendo energía a la red atómica, la que queda vibrando.



#4 Relación calor - entropía

Generación de entropía en un proceso disipativo

A modo de ejemplo considerar el choque frontal de dos masas (macroscópicas) iguales, observado en el centro de masas del sistema y suponiendo que ninguna de ellas rota en torno a su propio centro.

Para efectos del problema se supondrá que la colisión es plástica, quedando así las partículas adheridas y en reposo después de la colisión. Adicionalmente, puede suponerse que la colisión ocurre en el vacío, para asegurarse así de que no existe ningún medio material al cual transferir energía.

Nótese que el sistema constituido por las partículas está aislado, por lo que tanto el momentum como la energía se deben conservar. La conservación del momentum no ofrece dificultad: $p=0$ antes y después del choque.

La conservación de energía, sin embargo, requiere de consideraciones adicionales:

-Antes de la colisión cada partícula porta una energía $E=1/2mv^2$, por lo que la energía del sistema es $E=mv^2$.

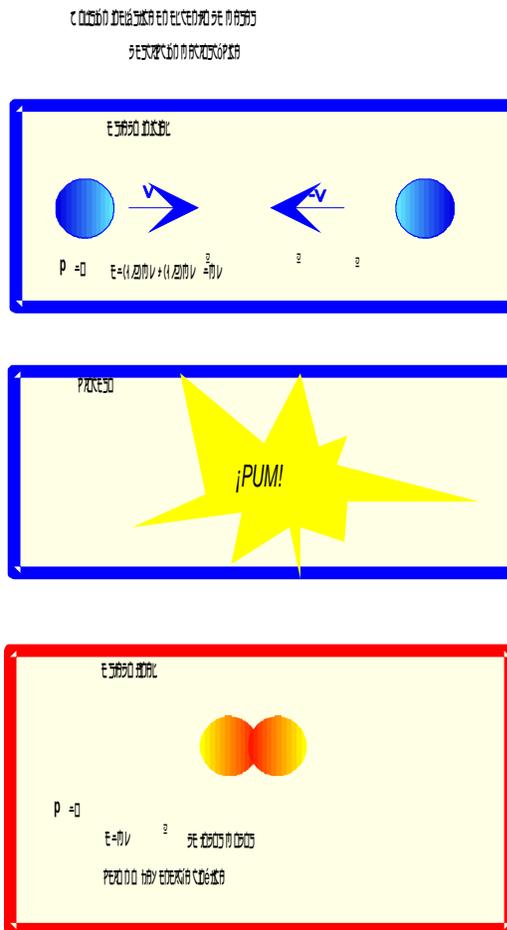
-Después de la colisión, sin embargo, las dos masas están detenidas y no hay energía cinética.

-Por otra parte, esa energía debe estar guardada en alguna parte *dentro del sistema* constituido por las dos masas, ya que éste está aislado. Para determinar *donde* está guardada es necesario proponer un modelo de la materia.

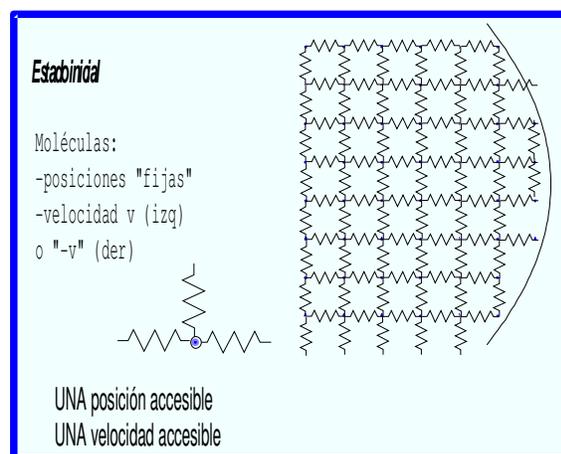
Supóngase que ambas masas están constituidas de un solo tipo de átomos. Si cada átomo está en una posición estable, su energía potencial debe ser un mínimo en esa posición, por lo que es posible expandirla en serie de Taylor en torno a la posición de equilibrio x_i en términos del vector \mathbf{h} , que representa la magnitud de la excursión alejándose de la posición de equilibrio.

$$U(\mathbf{x}+\mathbf{h})=U_0 + \mathbf{0}\cdot\mathbf{h} + (\text{términos cuadráticos en } \mathbf{h})$$

El término U_0 representa la energía en la posición de equilibrio y es una constante. El término lineal se anula porque las primeras derivadas de la energía potencial U corresponden (salvo un signo) a la fuerza, que precisamente se anula en la posición de equilibrio. Los primeros términos no nulos son cuadráticos, por lo que cada átomo está ligado armónicamente a su posición de equilibrio y realizará oscilaciones armónicas en torno a ésta, como si estuviera ligado por un resorte.

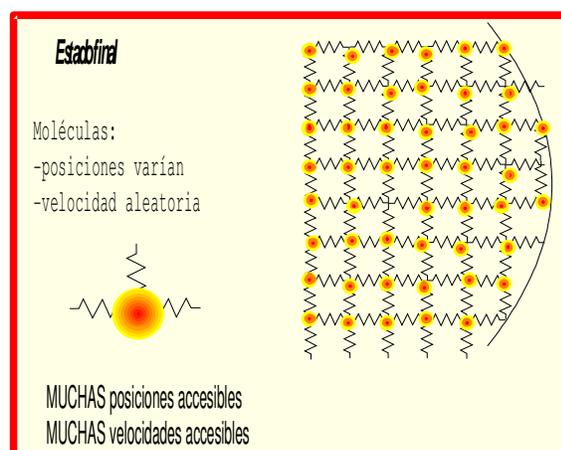


De este modo es posible presentar la visión simplificada de la figura, ampliación idealizada de una porción de una de las masas antes de la colisión: cada átomo está ligado a otros por un "resorte". Antes de la colisión no hay vibraciones ¹ y cada átomo se encuentra en reposo con respecto a la partícula, es decir todos los átomos de la partícula izquierda se mueven con velocidad $-v$ y los de la derecha con velocidad $+v$.



Después del choque, y una vez alcanzado el equilibrio, los átomos se encuentran vibrando en torno a sus posiciones de equilibrio. Esto significa que la energía del sistema, que inicialmente se encontraba asociada al desplazamiento macroscópico de las masas, se encuentra almacenada en vibraciones atómicas aleatorias.

La colisión es un proceso *irreversible*: no ocurrirá que las vibraciones atómicas se organicen espontáneamente de modo de separar las masas y proyectarlas en sentidos opuestos.



Falta establecer una relación con la variación de entropía entre los estados inicial y final.

Estado inicial: los átomos se encuentran en posiciones fijas (unívocamente determinadas) y moviéndose con velocidad bien determinada (v o $-v$ según corresponda). Para insistir en esta idea, nótese que las preguntas siguientes tienen respuesta única:

Posición: ¿cuál es la posición del átomo i -ésimo? R: La de equilibrio (salvo consideraciones cuánticas que no alteran lo esencial del razonamiento).

Velocidad: ¿cuál es la velocidad del átomo i -ésimo? R: " v " si está en la masa izquierda y " $-v$ " si está en la derecha (ídem).

Se desprende que el sistema completo (o la parte que se está describiendo) está descrito por *una sola configuración*, es decir $W(\text{inicial})=1$ y, por lo tanto, $S(\text{inicial})=0$. ²

En el estado final, en cambio, los átomos no tienen posiciones ni velocidades bien determinadas y las preguntas anteriores tienen respuestas bien diferentes:

Posición: ¿cuál es la posición del átomo i -ésimo? R: Cualquiera *en torno a la posición de equilibrio*

¹En la realidad existen oscilaciones, incluso a temperatura cero, llamadas precisamente oscilaciones del punto cero y cuyo origen radica en la naturaleza cuántica de los movimientos atómicos.

²La entropía no es realmente cero, sólo lo es una contribución a la misma

Velocidad: ¿cuál es la velocidad del átomo i-ésimo? R: "Casi" cualquiera

Las velocidades pueden tomar prácticamente cualquier valor que cumpla las restricciones originales del problema:

- i) $\sum \mathbf{p}_i = 0$ conservación del momentum, ya que este debe ser cero
- ii) $\sum (\text{energía cinética})_i + \sum (\text{potencial})_i$ ("resortes" estirados o comprimidos) = $E = mv^2$.

Se desprende que el número de configuraciones accesibles ahora es muy grande y depende de la energía E del sistema: $\Omega = \Omega(E) \gg 1$. Luego la entropía es ahora $S(\text{final}) = k \ln \Omega(E)$ y es mayor que cero. Todo lo anterior se puede resumir en las siguientes observaciones:

- a) La colisión es irreversible
- b) La energía antes de la colisión se puede asociar a parámetros "visibles": desplazamiento macroscópico
- c) Después de la colisión la energía está asociada a parámetros "invisibles": vibraciones atómicas
- d) La experiencia indica que la colisión "calienta" las dos masas: eso quiere decir que las expresiones se refieren al grado de agitación atómica
- e) Los estados "menos caliente" (inicial) y "más caliente" (final) tienen *la misma energía*. Entonces "menos o más caliente" es un concepto que NO está directamente relacionado con el contenido de energía
- f) Por otra parte, a igual energía, el estado "más caliente" contiene *más entropía* que el "menos caliente"
- e) Antes de la colisión el sistema tiene pocas configuraciones accesibles, luego, poca entropía
- f) La entropía aumentó en el proceso de colisión
- g) Puesto que el sistema está aislado, no hubo transferencia de entropía desde el medio sino creación de entropía al interior del sistema
- h) En breve, "calentar" resultó equivalente a aumentar la entropía del sistema

#5 Transferencia de entropía

a) Considerar dos bloques similares, uno "caliente" y el otro "frío"



Bloque frío



Bloque cali

Si fuera posible observar los átomos con una "lupa", se vería posiblemente:

Sistema "frío"

- a) Los átomos realizan oscilaciones de *pequeña* amplitud en torno a sus posiciones de equilibrio
- b) Consecuentemente, tienen acceso a un *reducido* número de posiciones
- c) Luego el sistema tiene comparativamente *pocas* configuraciones accesibles
- d) El sistema tiene *poca entropía*

Sistema "caliente"

- a) Los átomos realizan oscilaciones de *gran* amplitud en torno a sus posiciones de equilibrio
- b) Tienen acceso a un *elevado* número de posiciones
- c) El sistema tiene comparativamente *muchas* configuraciones accesibles
- d) El sistema tiene *mucho* entropía

Se concluye de este modelo que el sistema *caliente* es aquel que

-Contiene más energía (almacenada en las vibraciones)

-Contiene más entropía

b) Si los bloques se ponen en contacto:

- a) Se transfiere energía del bloque B al bloque A
- b) Los átomos del bloque B vibran con menor amplitud, por lo que tienen acceso a un menor número de posiciones. Esto significa que el sistema tiene ahora menos configuraciones accesibles y el bloque tiene *menos* entropía
- c) Por el contrario, los átomos del bloque A vibran ahora con mayor amplitud, por lo que pueden acceder a un mayor número de posiciones. Hay más configuraciones accesibles y la entropía del bloque aumentó
- d) Se deduce que se *transfirió* entropía y energía del bloque caliente al frío: la energía en este caso fue transportada por la entropía
- e) El proceso fue irreversible (no se observará nunca que el bloque A se enfríe de nuevo y que el B se caliente), por lo que aumentó la entropía en el proceso

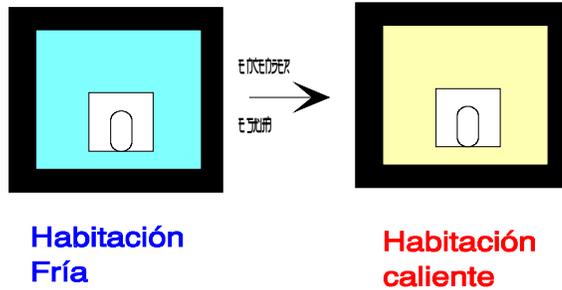
Conclusiones

- 1) La transferencia térmica de energía está asociada a una transferencia de entropía
- 2) El "calor" es energía transportada por un flujo de entropía

Observaciones

¿Que significa la expresión "hace calor"?

Considerar el siguiente experimento pensado: una habitación fría, en invierno, se aísla. En el interior hay una estufa y aire, quemándose una parte del combustible:



Estado inicial: habitación fría
 Proceso: encendido y funcionamiento de la estufa
 Estado final: habitación caliente

Notar que el sistema está aislado, por lo que *no aumenta la energía del sistema*. En cambio, sí aumenta la *entropía* del sistema. También hubo una transferencia dentro del sistema: se transfirió energía desde el combustible al aire de la habitación.

Es conveniente notar que algunas expresiones comunes en la vida diaria son inapropiadas o inexactas físicamente:

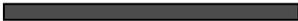
Concepción "coloquial"	Concepción física
Cuerpo caliente contiene más calor	Es más complejo, depende de la energía y entropía
Cuerpo se calienta al <i>entrar calor</i>	...al entrar entropía y energía (energía transportada por una corriente de entropía)
Cuerpo se enfría al ceder calor	...al ceder entropía y energía
Un cuerpo contiene calor	Falso Un cuerpo contiene energía, entropía, variables <i>extensivas</i> en general No tiene sentido decir "contiene calor"
El calor se convierte en trabajo	Frase ambigua La energía se transfiere: -mecánicamente (trabajo) -térmicamente (calor) ...

#6 Transferencia adiabática y térmica de energía

i) Definiciones



La pared que separa a A y B puede permitir o impedir la transferencia de diferentes magnitudes extensivas, recibiendo los nombres que se indican:

Magnitud	Pared Permite el paso	No permite el paso
momentum lineal momentum angular (Volumen)		rígida
entropía	diatérmica ej.: metales, conductores térmicos 	adiabática  ej.: lana de vidrio, aislapol aislantes térmicos
carga eléctrica	conductor eléctrico ej. metales	aislador (eléctrico) ej. vidrio
partículas	permeable	impermeable

Hay materiales semipermeables, que permiten el paso de unos materiales y no otros:
 -elastómeros (plásticos, caucho): permiten el paso del He
 -acero: permite (lentamente) el paso del hidrógeno

ii) Interacción adiabática

Se dice que la interacción entre dos sistemas A y B es *adiabática* si *no se transfiere entropía durante el proceso*. (La creación de entropía, en cambio, sí está permitida, siempre que ésta ocurra al interior de los sistemas y no atraviese sus fronteras). En este caso:

$$E_2 - E_1 = W_{ad}$$

W_{ad} se llama "*energía transferida adiabáticamente por el medio al sistema*" o "*trabajo adiabático*"

El trabajo mecánico es un caso particular: $w = -PdV$

existen también:

Trabajo magnético:

HdM

Trabajo eléctrico

Fde

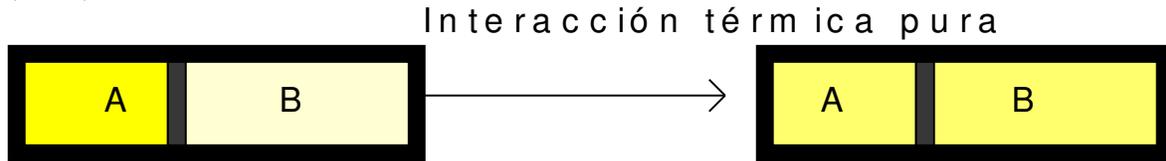
Observaciones:

-En general $W \neq W_{ad}$, porque normalmente sí hay transferencia de entropía.

-El trabajo adiabático, al estar asociado directamente a variaciones de energía, suele equipararse a una función de estado. Aquí no se usará esta propiedad para no inducir confusiones.

iii) Interacción térmica pura

Considerar dos sistemas A y B interactuantes de modo que el sistema conjunto (AUB) sea aislado



La pared se elige diatérmica de modo que permite paso de S
 Impide la transferencia de V, p, L, e, M, ...Parámetros "visibles"

a) Empíricamente se observa que hay transferencia de energía (calor), y que la energía de los subsistemas varía:

b) $E_A(2) - E_A(1) = Q_A$
 $E_B(2) - E_B(1) = Q_B$

$$[E_A(2) + E_B(2)] - [E_A(1) + E_B(1)] = Q_A + Q_B$$

c) La 1ª ley establece que al estar AUB aislado su energía no puede variar, luego $Q_A + Q_B = 0$

$$Q_A = \text{energía transferida térmicamente de B a A} = -Q_B$$

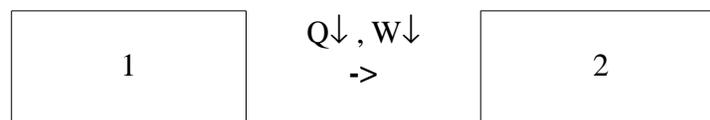
Ahora sabemos que la transferencia térmica está asociada a una transferencia de entropía.

d) La magnitud "Q", "energía transferida térmicamente" se llama calor. Por abuso de lenguaje se habla de "calor transferido", lo que es una redundancia, ya que el calor *sólo existe como transferencia*.

iv) Interacción general

En el caso general los sistemas A y B intercambian simultáneamente varias magnitudes extensivas: Volumen, entropía, carga eléctrica, etc. En este caso la energía se intercambia de varios modos simultáneos:

- trabajo mecánico
- "calor"
- otros trabajos (eléctrico, magnético, químico, etc.)



La variación de energía del sistema se debe a todas las transferencias desde el medio a través de las paredes, luego:

$$E_2 - E_1 = Q + W \text{ Forma general de la 1ª ley que conecta estados arbitrarios}$$

o

$dE=q+w$ que, en la notación usada en este curso, conecta estados próximos, donde

$$W=W_{\text{mec}}+W_{\text{eléctrico}}+W_{\text{magnético}}+W_{\text{superficial}}+\text{etc...}$$

Observaciones

a) $E_2-E_1=Q+W$ Vale siempre, para *cualquier proceso*

b) E_1 representa la energía del sistema en el estado 1
=se trata de energía almacenada en el sistema
=es una *propiedad del estado 1*

c) q, w energías *transferidas* en el proceso 1- \rightarrow 2
son magnitudes que *dependen del proceso*
NO son propiedades de los estados

Deliberadamente se escribió " $dE=q+w$ " y no " $dE=dq+dw$ ", ya que la segunda expresión sugeriría erróneamente que los términos del miembro derecho representan variación de propiedades del sistema.

d) Dados los *mismos* estados 1 y 2 hay muchos procesos *diferentes* tales que

$$E_2-E_1 = Q+W = Q'+W' = Q''+W''...$$

e) En general NO se puede identificar $w=-PdV$
Esa expresión sólo se aplica a *interacciones cuasiestáticas*.

#7 Temperatura Empírica

i) Frío y caliente

Considerar dos sistema A y B, con AUB aislado.

Definición: se llama sistema *más caliente* al que *cede energía* en una interacción térmica, es decir,

$$B \text{ más caliente que } A \iff Q_A > 0 \iff Q_B < 0$$



ii) Ley cero de la termodinámica (Fowler 1931)

a) Es posible ordenar los estados de equilibrio de los sistemas de *menos caliente* a *más caliente*

b) En el equilibrio térmico, dos sistemas A y B deben tener alguna propiedad en común. Por definición se establece que esta propiedad es la temperatura: *dos sistemas en equilibrio térmico están a la misma temperatura*, enunciado conocido como ley cero de la termodinámica

c) Transitividad: si los sistemas A y B están a la misma temperatura, y los sistemas B y C están a la misma temperatura, entonces A y C están a igual temperatura. Esta propiedad permite construir termómetros

iii) Temperatura empírica

Se define de manera constructiva, como sigue:

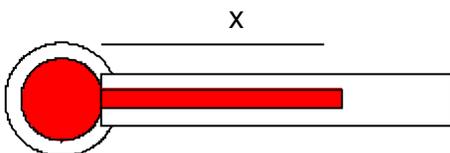
a) Es la basada en las propiedades de un sistema particular C (el termómetro)

b)

–Se elige una propiedad x del sistema

–Ej. x = longitud de una columna de Hg

– x se denomina *parámetro termométrico* y su elección es arbitraria



c) Se elige un sistema de referencia (A)

- Para que sea útil debe tener algunos estados fácilmente reproducibles en el laboratorio, llamados *puntos fijos* 1, 2, ...
- Ejemplo 1 agua con equilibrio con hielo a la presión atmosférica (punto fijo 1)
- Ejemplo 2 agua hirviendo a la presión atmosférica (punto fijo 2)

d) Se asignan "temperaturas" arbitrarias $\theta_1, \theta_2, \dots$ a los puntos fijos, donde 1 es un número elegido por conveniencia, por ejemplo:

$$\theta_1 = 0^\circ\text{C}$$

$$\theta_2 = 100^\circ\text{C}$$

e) Se miden los valores del parámetro termométrico del sistema (termómetro) C, x_1, x_2, \dots en equilibrio con el sistema de referencia A en los puntos fijos:

x_1 corresponde a θ_1 ,

x_2 corresponde a θ_2

f) Se elige arbitrariamente una *función termométrica* $\theta(x)$, en el ejemplo:

$$\theta(x) = 100(x - x_1) / (x_2 - x_1)$$

iv) Ejemplos de escalas empíricas

a) **Fahrenheit** (1714): inventó el termómetro de mercurio en vidrio. En esta escala:

- 0°F = mezcla de hielo y sal a presión atmosférica
- 96°F = temperatura del cuerpo humano

b) **Reamour** (1731): inventó el termómetro de alcohol en vidrio. Los puntos fijos son:

- 0°R fusión del hielo a presión atmosférica
- 80°R ebullición del agua a presión atmosférica

c) **Celcius** (1742): inventó la escala *centígrada*, con puntos fijos a las temperaturas de fusión del hielo y ebullición del agua. Actualmente se usa la escala Celcius, que coincide casi exactamente con la antigua escala centígrada, pero está definida en base a la temperatura absoluta

v) **Conversiones** (la escala Kelvin de temperatura absoluta se definirá más adelante)

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

Celcius - Kelvin

$$T(\text{R}) = (9/5)T(\text{K})$$

Rankine - Kelvin

$$T(^{\circ}\text{F}) = T(\text{R}) - 459.67$$

Fahrenheit - Rankine

$$T(^{\circ}\text{C}) = (5/9)[T(^{\circ}\text{F}) - 32]$$

Celcius - Fahrenheit

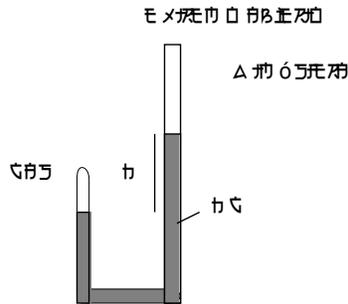
#8 Escala de temperatura del gas ideal

i) El termómetro es un tubo de vidrio que mantiene una cantidad fija de gas encerrada en el bulbo. El tubo contiene mercurio, que permite mantener el gas a la presión

$$P = P_{\text{atmósfera}} + \rho h g$$

donde $\rho = 13546 \text{ kg/m}^3$ es la densidad del mercurio (a 20°C).

ii) Se elige el volumen del gas en el bulbo como parámetro termométrico: $x = V$



iii) El sistema de referencia es el *punto triple* del agua, t , que consiste en una mezcla de agua, hielo y vapor de agua en equilibrio.

iv) Escala: el volumen de gas en el termómetro en equilibrio térmico con el sistema de referencia es V_t , y su presión, P (no es la presión P_t del sistema de referencia)

Una posible temperatura es

$$\theta(P) = V/V_t,$$

que en general depende de la presión P .

v) Escala del gas ideal: se observa experimentalmente que a baja presión el cociente V/V_t se hace independiente de P , por lo que se define la *escala del gas ideal* por el límite:

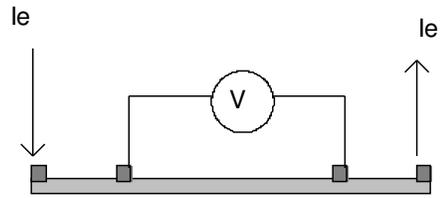
$$\theta_{gi} = 273.16 \lim_{P \rightarrow 0} V/V_t$$

vi) Observación: el nombre de la escala proviene de que un gas ideal satisface la relación $PV = Nk\theta$,

donde θ es una temperatura empírica. Para este gas se cumple: $V/V_t = \theta/\theta_t$, es decir, el cociente V/V_t es independiente de la presión de todas maneras.

vii) **Termómetros usados en la práctica**

a) Bajas temperaturas (bajo 100K). Se emplean "crioresistores", barra de material semiconductor al que se adhieren 4 contactos eléctricos. Se hace pasar una corriente eléctrica I_e a lo largo del material



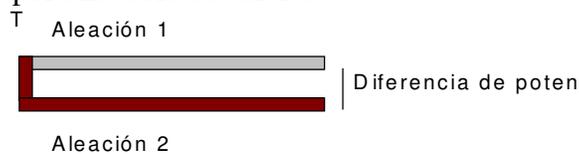
Se mide la diferencia de potencial Φ entre los contactos del medio. La resistencia eléctrica entre los contactos es $R=\Phi/I_e$, y se usa como *parámetro termométrico*. Por motivos físicos, se sabe que la resistencia aumenta al bajar la temperatura de la forma aproximada:

$$R=K(T)\exp(T_0/T),$$

expresión que define implícitamente la función termométrica.

b) Temperaturas intermedias ($80K < T < 1500K$)

Se usan termopares, juntas de dos aleaciones diferentes. La presencia de un gradiente de temperatura está asociada a una diferencia de potencial eléctrico, que cambia de un material a otro. Usando dos materiales diferentes, aparece una diferencia de potencial $\Delta\Phi$ entre los extremos libres, que se usa como parámetro termométrico. La función termométrica está dada por una tabla de valores.



c) Temperaturas elevadas ($T > 800$)

Los cuerpos a temperatura superior a la ambiente irradian en forma de luz (preferentemente infrarrojo). La radiación se mide con un fotodiodo y se convierte en una señal eléctrica, que pasa a ser el parámetro termométrico. La función termométrica está dada por la ley de radiación. El instrumento se llama pirómetro y se usa a temperaturas muy elevadas o cuando no es práctico el contacto mecánico con el sistema (Aunque hay termopares que operan a temperaturas elevadas).

#9 Temperatura absoluta

En esta discusión se considera dos sistemas A, B que interactúan solo térmicamente, pero con el sistema conjunto AUB aislado, con energía total E_0 .

Pared diatérmica



i) La discusión se plantea tratando de contestar la siguiente pregunta: ¿Cómo se distribuye la energía entre A y B?

- a) 1ª ley-> la energía se puede distribuir de cualquier modo tal que $E_A+E_B=E_0$
- b) La segunda ley, sin embargo, *impone una restricción*: en el equilibrio la entropía del sistema aislado debe ser máxima, sujeto a la condición $E_A+E_B=E_0$.

Pero $S = S_A(E_A)+S_B(E_B)$
 $= S_A(E_A)+S_B(E_0-E_A)$

de donde, al derivar con respecto a E_A para imponer la condición de extremo resulta:

$$\begin{aligned} \partial S/\partial E_A &= \partial S_A/\partial E_A + (-)\partial S_B/\partial E_B \\ &= 0, \end{aligned}$$

de donde la condición de equilibrio térmico se convierte en

$$[\partial S/\partial E]_A = [\partial S/\partial E]_B$$

- ii) Se desprende que $\partial S/\partial E$ es un parámetro común a dos sistemas en equilibrio térmico y, por lo tanto, sirve como parámetro termométrico universal, porque existe en todos los sistemas.

Se define, en base a este parámetro, la *temperatura absoluta* por:

$$\begin{aligned} 1/T &= (\partial S/\partial E)_{V,N,\dots} \\ &= \partial S(E, V, N, \dots)/\partial E \end{aligned}$$

iii) Propiedades

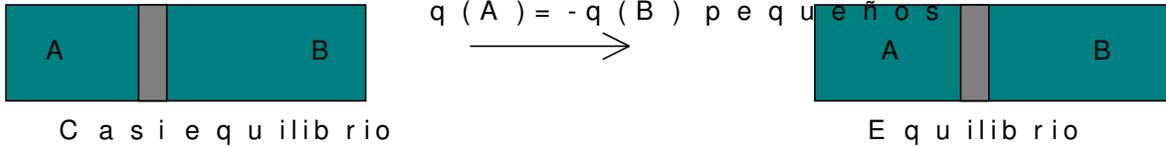
- a) Ω crece con la energía E , luego la entropía S crece con la energía E y la derivada que define a T es positiva. *La temperatura absoluta es siempre positiva.*

- b) Debido a que S , E y V no son independientes, es decir, se puede expresar una de ellas como función de las otras dos, se cumple además que:

$$\begin{aligned} T &= (\partial E/\partial S)_{V,N,\dots} \\ &= \partial E(S, V, N, \dots)/\partial S \end{aligned}$$

- c) La definición de T satisface la noción intuitiva de temperatura, en cuanto el sistema más caliente está a mayor temperatura.

En efecto, considerar un sistema que evoluciona al equilibrio desde un estado próximo al equilibrio (y que no es de equilibrio)



La entropía total de AUB es

$$S = S_A + S_B$$

luego

$$\Delta S = \Delta S_A + \Delta S_B > 0$$

donde la desigualdad es consecuencia de la segunda ley (la entropía debe crecer)

Calculando ΔS por el desarrollo de Taylor, y considerando que el volumen y el número de partículas permanecen constantes, queda:

$$\Delta S = [\partial S(E, V, N, \dots) / \partial E] \Delta E$$

pero, por definición de temperatura absoluta,

$$\partial S(E, V, N, \dots) / \partial E = 1/T$$

Además, por la primera ley, al ser el volumen constante, los sistemas no intercambian energía mecánicamente ($w=0$)

$$\Delta E_A = q_A \quad \text{y} \quad \Delta E_B = q_B$$

con lo que, para el sistema A, por ejemplo,

$$\Delta S_A = q_A / T_A$$

Entonces, la variación de entropía total es:

$$\Delta S = q_A / T_A + q_B / T_B$$

En virtud de la 1ª ley, debe ser

$$q_A + q_B = 0$$

por lo que

$$\Delta S = q_A (1/T_A - 1/T_B) > 0$$

Finalmente, si se supone que el sistema B está más caliente, B le cede energía a A y debe ser $q_A > 0$. De ahí se deduce que:

$$1/T_A > 1/T_B$$

o bien $T_B > T_A$, es decir, si B está más caliente está a mayor temperatura

#10 Capacidad térmica

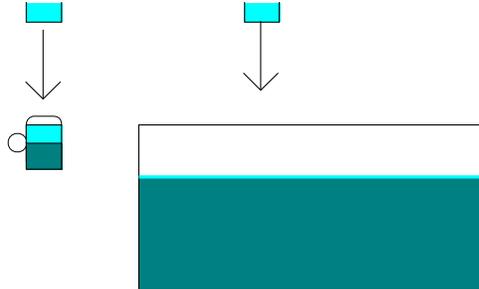
Se entiende por "capacidad" la eficiencia para almacenar, recibir o guardar. Un sistema tiene una gran capacidad si experimenta cambios pequeños ante el ingreso de una pequeña magnitud y pequeña en caso contrario.

Ejemplos

1) Una taza y un estanque tienen pequeña y gran capacidad, que se puede expresar como el cambio de nivel de líquido frente al volumen ingresado

Este ejemplo particular es útil para distinguir entre la capacidad *total* expresada en volumen (m³) o masa (kg) y la capacidad *diferencial* que relaciona la variación de altura h del estanque con el volumen V de agua ingresado:

Capacidad diferencial= dh/dV



2) Un condensador almacena carga eléctrica, teniendo gran capacidad si es capaz de almacenar una gran cantidad de carga manteniendo una pequeña diferencia de potencial eléctrico Φ . Se definen entonces capacidades total y diferencial (o incremental) por:

$$C(\text{total})=\text{carga}/\Phi$$

$$C(\text{diferencial})=d(\text{carga})/d\Phi$$

Capacidad térmica

Considérese un sistema en equilibrio que evoluciona entre dos estados próximos a través de un proceso particular "a". Durante el proceso el medio transfiere energía térmicamente al sistema, calor q_a



Una medida de la habilidad del sistema para absorber esta energía es su variación de temperatura T , siendo grande la capacidad si esta variación es pequeña. De este modo se define la *capacidad térmica (diferencial) asociada al proceso a por:*

$$C_a=q_a/\Delta T$$

Notar que:

- La capacidad crece con el tamaño del sistema
- Existe una capacidad asociada a cada proceso particular que, en general, tiene diferente valor numérico
- Si $\Delta T=0$ se dice que el sistema es una fuente térmica.
- Así, una fuente térmica es un sistema enorme, tan grande que se le puede introducir (o extraer) térmicamente grandes cantidades de energía sin que su temperatura varíe en forma apreciable (ej. el océano)

Sistema PVT

En la práctica la definición para la capacidad se reduce a unos pocos procesos, que en un sistema PVT son:

i) *Capacidad térmica a volumen constante* C_v : en este caso se define el proceso "a" como un proceso isocórico

Luego

$$C_v = q_a / \Delta T |_{V=cte}$$

-En general los cuerpos cambian de tamaño al calentarlos, por lo que esta magnitud es bastante difícil de medir.

-Considérese el caso en que el proceso es cuasiestático. En ese caso se puede aplicar

$$w = -P\Delta V$$

$$= 0 \text{ porque el proceso es isocórico}$$

entonces (1ª ley)

$$\Delta E = q + w (=0)$$

$$= q_v$$

y se puede escribir

$$C_v = (\Delta E / \Delta T) |_{V=cte}$$

aunque parece más complicado, es más fácil de interpretar si se escribe como:

$$C_v = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \Delta E / \Delta T |_{V=cte}$$

donde se reconoce la derivada parcial de E con respecto a T a volumen constante, es decir

$$C_v = (\partial E / \partial T)_v$$

-La capacidad térmica *es una propiedad de estado*. En efecto, aunque se la define a través de un proceso, se igualó a la derivada anterior que depende solamente de funciones de estado

i) *Capacidad térmica a presión constante* C_p : en este caso se define el proceso "a" como un proceso isobárico. Luego: $C_p = q_p / \Delta T |_{P=cte}$

-En general es más fácil realizar una medición a presión constante que a volumen constante, por lo que esta magnitud C_p es la que se mide en la práctica y no C_v .

-Considérese el caso en que el proceso es cuasiestático. En ese caso se puede aplicar

$$w = -P\Delta V$$

entonces (1ª ley): $\Delta E = q + w$

luego: $q_p = \Delta E + P\Delta V$

y se puede escribir

$$C_p = (\Delta E + P\Delta V) / \Delta T |_{P=cte}$$

También es más fácil de interpretar si se escribe:

$$C_p = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \Delta E / \Delta T|_{P=\text{cte}} + P \Delta V / \Delta T|_{P=\text{cte}}$$

donde se reconocen ahora las derivadas parciales de E y V con respecto a T a presión constante, es decir

$$C_p = (\partial E / \partial T)_P + P(\partial V / \partial T)_P$$

expresión que no es simétrica con respecto a C_v

-La capacidad térmica a presión constante también es una propiedad de estado. Siempre se cumple, y se podrá demostrar más adelante, que $C_p > C_v$

Unidades

La capacidad térmica del sistema se denota con C mayúscula y se expresa en J/K

Es usual definir capacidades específicas de varios tipos que se expresan con la misma "c" minúscula, por lo que es necesario fijarse en las unidades:

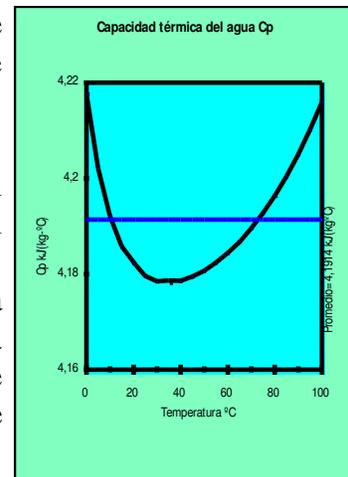
- Capacidad por unidad de masa: $c = C/M$ unidades $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$
- Capacidad por unidad de volumen: $c = C/V$ unidades $\text{J m}^{-3} \text{K}^{-1}$
- Capacidad por mol: $c = C/\text{mol}$ unidades $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$

Capacidad térmica de los materiales

Líquidos y sólidos se dilatan poco al calentarlos, por lo que las capacidades a presión y a volumen constante son bastante parecidas $C_p \sim C_v$ (pero siempre $C_p > C_v$).

El agua es una sustancia de capacidad térmica elevada, $C_p = 4,19 \text{ kJ}/(\text{kgK})$. Precisamente esta propiedad la hace tan apropiada para apagar el fuego, o para quemarse gravemente si está caliente.

La figura muestra la capacidad térmica C_p del agua líquida a presión ambiente en función de la temperatura de 0°C a 100°C , mostrando que se la puede considerar aproximadamente constante e igual a $4,19 \text{ kJ}/(\text{K}\cdot\text{kg})$ con error menor al 1% en ese intervalo.

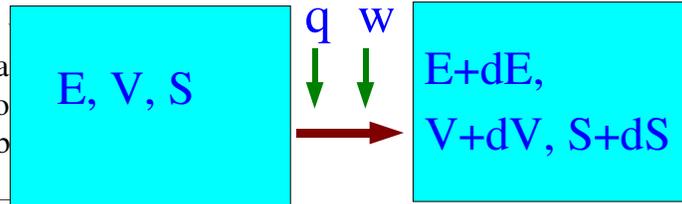


La capacidad térmica de los sólidos tiende a cero (como T^3) cuando la temperatura absoluta tiende a cero, y se aproxima a un valor constante a temperaturas elevadas.

#11 Transferencia reversible de entropía

i) Estados próximos

Considerar el cual el medio tra de cualquier modo de decir, no intercamb



ilíbrio próximo, en o eléctricamente, o ema es *cerrado*, es

En estas condiciones es posible determinar la magnitud de la entropía transferida por el medio al sistema, para lo cual se requiere de las siguientes consideraciones:

a) La energía E es una función de estado, por lo que se la puede expandir en serie de Taylor en torno al estado inicial, dando origen al diferencial:

$$dE = (\partial E / \partial V)_S dV + (\partial E / \partial S)_V dS$$

b) La temperatura absoluta es $1/T = (\partial S / \partial E)_V$, que, apelando a la relación inversa (porque E, V y S no son independientes entre si) es equivalente a $T = (\partial E / \partial S)_V$ por lo que:

$$dE = (\partial E / \partial V)_S dV + T dS$$

c) Por la primera ley de la termodinámica *siempre* se puede poner

$$dE = q + w$$

d) Al ser el proceso, por hipótesis, reversible, debe ser cuasiestático y por ello $w = -PdV$, con lo cual

$$dE = -PdV + q$$

e) Ahora se comparan las ecuaciones b) y d). Puesto que, según las discusiones de los párrafos anteriores, el calor está *asociado a la transferencia de entropía únicamente* es posible identificar $q = TdS$ y $(-P) = (\partial E / \partial V)_S$

f) En caso que la derivación anterior no parezca físicamente clara, se la puede hacer en términos puramente matemáticos. Ambas expresiones para dE son válidas para cualquier proceso reversible. Los coeficientes de dV en ambas ecuaciones están ambos evaluados *en el estado inicial*, por lo que no tienen nada que ver con el proceso y son *independientes de dV* . En ese caso, se elige un proceso particular tal que $q=0$ (y $dS=0$) entonces los coeficientes $(-P)$ y $(\partial E / \partial V)_S$ deben ser iguales para este proceso particular, pero, puesto que son *independientes* del proceso deben ser iguales siempre. Se concluye que además debe ser $q = TdS$.

g) Una conclusión es que la presión siempre se puede obtener como una derivada parcial de la energía:

$$-P = (\partial E / \partial V)_S$$

La expresión NO se debe confundir con la energía por unidad de volumen E/V , más bien la presión es la derivada direccional de la energía con respecto al volumen a lo largo

de una curva $S=\text{cte}$ (salvo el signo). La presión no depende del tamaño del sistema, no es aditiva y se clasificará más adelante como una magnitud *intensiva*.

h) Una segunda conclusión es:

$$dS=q(\text{rev})/T$$

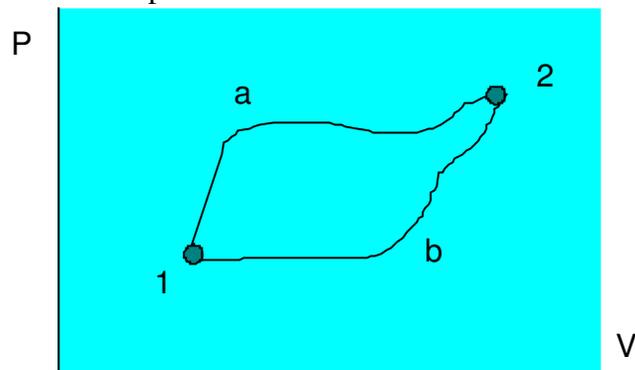
donde

- $q(\text{rev})$ representa la energía transferida térmicamente (calor) por el medio al sistema en una interacción reversible que conecta estados próximos
- T representa la temperatura absoluta del sistema antes de la interacción, la que debe ser igual a la del medio, porque al ser el proceso reversible el sistema y el medio deben estar en equilibrio.
- dS representa la entropía transferida por el medio al sistema en proceso anterior.

Importante: el resultado anterior *sólo se puede aplicar a procesos reversibles*.

ii) Estados inicial y final arbitrarios

Considerar ahora un proceso reversible que lleva al sistema de un estado inicial 1 a otro final 2, no necesariamente próximos.



a) La energía transferida por el medio al sistema a lo largo del proceso a es

$$Q_a = \int_a q \quad , \text{ y depende del proceso } a$$

b) Del mismo modo, la energía transferida por el medio al sistema a lo largo del proceso b es

$$Q_b = \int_b q \quad , \text{ y depende del proceso } b$$

c) En general $Q_a \neq Q_b$

d) En cambio, la variación de entropía al ir del estado 1 al estado 2, al ser la entropía una función de estado, sólo depende de los estados inicial y final y no del camino, luego:

$$S_2 - S_1 = \int_a q/T = \int_b q/T$$

e) Lo anterior sugiere un método práctico para calcular $S_2 - S_1$: puesto que esta magnitud sólo depende de los estados inicial y final, se puede inventar *cualquier* proceso reversible que vaya de 1 a 2, seleccionando arbitrariamente el más simple, para así calcular la integral a través de ese camino.

f) Corolario: de d) se sigue que la variación de entropía al ir de 1 a 2 a través de la curva *a* y regresar de 2 a 1 a través de la curva *b* debe ser cero (porque se regresa al estado inicial) e igual a la integral sobre el ciclo de "q/T", es decir:

$$\int_{\text{ciclo}} q/T=0$$

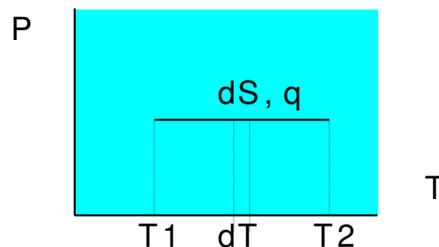
para cualquier curva cerrada. El resultado anterior se conoce como teorema de Clausius, quien lo derivó de una forma completamente diferente a la usada aquí.

iii) Ejemplos

1) Un cuarto de kg de cobre se calienta lentamente de 20 °C a 50 °C. Calcular la entropía transferida por el medio al cobre.

a) Primero se define el sistema = el bloque de cobre

b) Luego se elige el proceso, siendo en este caso apropiado elegir un calentamiento isobárico, que se representa por una recta en el plano P-V:



c) En el segmento (proceso "pequeño") destacado en la figura, el medio transfiere al sistema entropía

$$dS=q_p/T$$

donde el subíndice "P" indica que el proceso ocurre a presión constante

d) q_p se puede relacionar con la capacidad térmica del cobre a presión constante C_p a través de:

$$C_p=q_p/dT$$

o

$$q_p=C_p dT$$

e) Integrando,

$$S_2-S_1=\int C_p dT/T$$

donde la integral se realiza a lo largo de la curva $P=cte$

f) No se puede progresar más allá sin conocimiento adicional de C_p como función de la temperatura. Las tablas indican que para el cobre a presión y temperatura ambientes $c_p=384 \text{ JK}^{-1}\text{kg}^{-1}$. Luego, la capacidad de 250 g será $C_p = 0,25c_p=0.25\text{kg} \times 1384 \text{ JK}^{-1}\text{kg}^{-1}=96\text{J/K}$. Además, la capacidad varía poco en el intervalo de temperaturas considerado y se la puede considerar constante para efectos de la integral, luego:

$$S_2-S_1=C_p \ln(T_2/T_1) \text{ con} \\ T_1=273,15+20=293,15 \text{ K y } T_2=273,15+50=323,15\text{K}$$

Luego $Q(\text{agua}) = 100 \text{ K} \times 6,29 \text{ kJ/K} = 629 \text{ kJ}$.

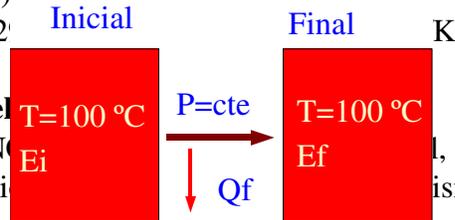
b) $Q(\text{fuente } 100^\circ\text{C})$ Por primera ley debe ser $Q(\text{fuente } 100^\circ\text{C}) = -629 \text{ kJ}$. La fuente a 0°C no interviene en el proceso

c) Variación de entropía del agua El cálculo de las variaciones de entropía es más elaborado, puesto que el proceso de poner el agua inicialmente fría sobre la fuente caliente NO es reversible y no se puede aplicar $dS = q(\text{rev})/T$. En este caso se usa el hecho que la variación de entropía del agua NO depende del proceso y se elige un proceso arbitrario conveniente que lleve al agua del mismo estado inicial al mismo estado final. En este caso el proceso adecuado es un calentamiento isobárico cuasiestático del agua, proceso que, sin embargo, NO lleva al medio (las fuentes) al mismo estado final del enunciado.

Para este proceso $dS(\text{agua}) = q/T = C_p dT/T$
 luego $S_f(\text{agua}) - S_i(\text{agua}) = \int C_p dT/T$
 que al considerar C_p aproximadamente constante se reduce a
 $S_f(\text{agua}) - S_i(\text{agua}) = C_p \ln(T_f/T_i)$
 Luego $S_f(\text{agua}) - S_i(\text{agua}) = 6,29 \text{ kJ/K}$

d) Variación de entropía del medio

El proceso anterior NO es reversible, por lo que se debe inventar un proceso que lleve al medio al mismo estado inicial al mismo estado final, que es el inicial



$$E_f - E_i = Q_f = -629 \text{ kJ}$$

El proceso apropiado es aquel en el cual la fuente cede 629 kJ a temperatura y presión constantes. Entonces

$$dS(\text{fuente } 100^\circ\text{C}) = q/T(\text{fuente})$$

como $T(\text{fuente})$ es constante,

$$\begin{aligned} S_2 - S_1(\text{fuente } 100^\circ\text{C}) &= Q(\text{fuente } 100^\circ\text{C})/T(\text{fuente}) \\ &= (-629 \text{ kJ})/373,15 \text{ K} \\ &= -1686 \text{ J/K} \end{aligned}$$

el signo menos indica que salió entropía desde la fuente, lo que es correcto

e) Variación de entropía del universo

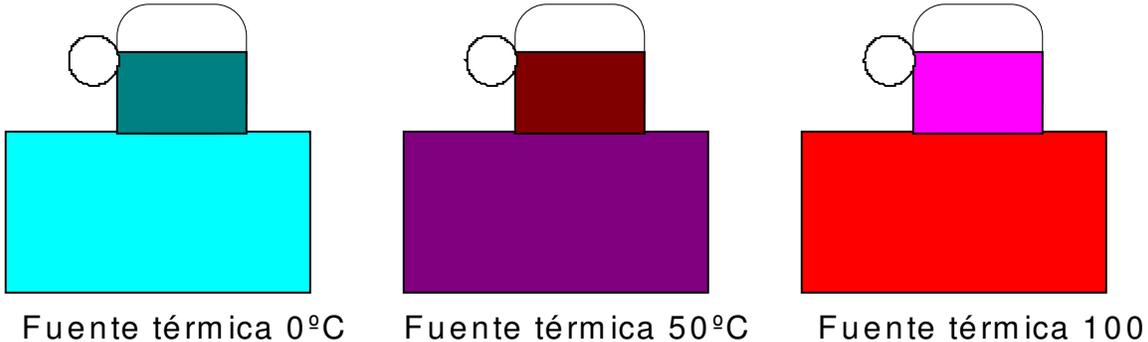
La variación de entropía del universo es:

$$\begin{aligned} \Delta S(\text{universo}) &= \Delta S(\text{agua}) + \Delta S(\text{fuentes}) \\ &= 1962 \text{ J/K} - 1686 \text{ J/K} \\ &= 276 \text{ J/K} > 0 \end{aligned}$$

La variación positiva de entropía confirma que el proceso fue irreversible

ii) Ejemplo tan típico como el anterior

el agua se calienta en dos etapas, primero a 50°C y luego a 100°C:



a) Q(agua)

Hay dos calentamientos, por lo que $Q(\text{agua})=Q_1+Q_2$. Análogamente al caso anterior:

$$Q_1(\text{agua})=\int C_p dT \quad 0^\circ\text{C}<T<50^\circ\text{C}$$

$$Q_2(\text{agua})=\int C_p dT \quad 50^\circ\text{C}<T<100^\circ\text{C}$$

Suponiendo $C_p=6,29 \text{ kJ/K}$ constante:

$$Q_1(\text{agua})=C_p\Delta T_1=314,5 \text{ kJ} \text{ y } Q_2(\text{agua})=C_p\Delta T_2=314,5 \text{ kJ}$$

b) Q(fuentes)

Cada una de las fuentes transfiere 314,5 kJ al agua, luego

$$Q(\text{fuente}50^\circ\text{C})=-Q_1(\text{agua})=-314,5 \text{ kJ} \text{ y}$$

$$Q(\text{fuente}100^\circ\text{C})=-Q_2(\text{agua})=-314,5 \text{ kJ}$$

La simetría entre los valores es accidental y se debe a que C_p se supuso constante y a que los intervalos de temperatura son simétricos.

c) $\Delta S(\text{agua})$

Es posible repetir el cálculo de más arriba, pero basta notar que la variación de entropía del agua depende sólo de los estados inicial y final y, por lo tanto, debe ser igual a la calculada anteriormente: $\Delta S(\text{agua})=1962 \text{ J/K}$

d) $\Delta S(\text{fuentes})$

Como se probó en el ejemplo anterior, la variación de entropía de una fuente térmica es simplemente el calor (energía transferida térmicamente a la fuente, con su signo) dividido por la temperatura, que es constante. Luego

$$\Delta S(\text{fuente}50^\circ\text{C}) = Q(\text{fuente}50^\circ\text{C})/T(50^\circ\text{C}) = -314,5\text{kJ}/(273,15+50)\text{K}=-973,2 \text{ J/K}$$

$$\Delta S(\text{fuente}100^\circ\text{C})=Q(\text{fuente}100^\circ\text{C})/T(100^\circ\text{C})=-314,5\text{kJ}/(273,15+100)\text{K}=-842,8 \text{ J/K}$$

Por lo que la variación de entropía del medio es

$$\Delta S(\text{medio})=\Delta S(\text{fuentes})=(-973,2 \text{ J/K}) + (-842,8 \text{ J/K}) = -1816$$

El signo menos indica, como antes, que salió entropía desde las fuentes

e) $\Delta S(\text{universo local})$

$$\Delta S(\text{universo}) = \Delta S(\text{agua y fuentes}) = (1962 - 1816) \text{ J/K} = \mathbf{146 \text{ J/K} > 0}$$

Al ser mayor que cero se confirma que el proceso es irreversible. Sin embargo, el incremento de la entropía del universo es en este caso menor que en el ejemplo anterior, por lo que calentar el agua en dos etapas es "menos" irreversible que hacerlo en una sola.

iii) Ejemplo que sigue siendo típico

Supóngase ahora que el calentamiento se hace en tres etapas iguales. Ahora es directo notar que las variaciones de entropía de las fuentes serán:

$$\Delta S(\text{fuente } 33,3^\circ\text{C}) = -(629000/3)/(273,15 + 33,3) = -684,1 \quad \text{J/K}$$

$$\Delta S(\text{fuente } 66,6^\circ\text{C}) = -(629000/3)/(273,15 + 66,6) = -617,0 \quad \text{J/K}$$

$$\Delta S(\text{fuente } 100^\circ\text{C}) = -(629000/3)/(273,15 + 100) = -561,9 \quad \text{J/K}$$

$$\Delta S(\text{medio}) = -1863$$

$\Delta S(\text{universo}) = 1962 - 1863 = \mathbf{99 \text{ J/K}}$, es decir, el proceso es todavía *menos* irreversible que calentar en dos etapas.

Del mismo modo, un calentamiento en 4 etapas dará $\Delta S(\text{medio}) = \Delta S(\text{universo}) = 23,7 \text{ J/K}$ y así sucesivamente.

Supóngase ahora que el proceso se realiza usando "n" fuentes térmicas a temperaturas $T_j = T_0 + j\Delta T$, con $T_0 = 273,15 \text{ K}$, $\Delta T = 100 \text{ K/n}$ y $j = 1, \dots, n$. Entonces la variación de entropía de cada fuente será:

$$\Delta S_j = Q_j/T_j = -C_p \Delta T/T$$

La variación de entropía del medio será $\Delta S(\text{medio}) = \sum \Delta S_j = -C_p \sum \Delta T/T$

Si $n \rightarrow \infty$ la suma tiende a la integral:

$$\begin{aligned} \Delta S(\text{medio}) \rightarrow & \int -C_p dT/T \\ & = -C_p \ln(T_f/T_i) \\ & = -6,29 (\text{kJ/K}) \ln(373,15/273,15) = -1962 \text{ J/K} \end{aligned}$$

Con lo que $\Delta S(\text{universo}) = 0$ proceso reversible

Esta sucesión de ejemplos muestra cómo un proceso reversible puede aproximarse por una sucesión de procesos irreversibles, al precio de requerir una infinidad de tiempo.

iv) Importancia de la entropía

Falta por establecer qué diferencia tiene para nosotros que un proceso genere más o menos entropía que otro. Eso puede visualizarse en el siguiente esquema:

Estado inicial del medio

$$\begin{aligned} T &= 273.15 \text{ K} \\ E &= E_0 \\ S &= S_0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} T &= 323.15 \text{ K} \\ E &= E_1 \\ S &= S_1 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} T &= 373.15 \text{ K} \\ E &= E_2 \\ S &= S_2 \end{aligned}$$

Estado final del medio al calentar 1,5 kg de agua usando solo la fuente a 100 °C

$$\begin{aligned} T &= 273.15 \text{ K} \\ E &= E_0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} T &= 323.15 \text{ K} \\ E &= E_1 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} T &= 373.15 \text{ K} \\ E &= E_2 - 629 \text{ kJ} \end{aligned}$$

$$\Delta S(\text{Universo}) = 276 \text{ J/K}$$

Estado final del medio después de calentar el agua usando ambas fuentes

$$\begin{aligned} T &= 273.15 \text{ K} \\ E &= E_0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} T &= 323.15 \text{ K} \\ E &= E_1 - 314.5 \text{ kJ} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} T &= 373.15 \text{ K} \\ E &= E_2 - 314.5 \text{ kJ} \end{aligned}$$

En este último caso todavía se puede transferir 314,5 kJ desde la fuente a 100°C a la de 50°

Se observa que el medio aun puede evolucionar desde el tercer cuadro hacia el segundo, moviendo 314,5 kJ desde la fuente a 100°C hasta la fuente a 50°C. Puede decirse que esos 314,5 kJ están aun disponibles (en el cuadro 3) para hacer algo con ellos, situación que no se da en el cuadro 2. Aunque la energía contenida en el medio es la misma en los cuadros 2 y 3, en el último caso (menos entropía generada) la energía está menos "degradada", en el sentido de ser aun utilizable.

#13 Generación de entropía

a) Caso general

La expresión que relaciona dS con la energía transferida térmicamente al sistema, $dS = q(\text{rev})/T$, es válida solamente si el proceso se lleva a cabo sin generación de entropía. Entonces, si el interior del sistema experimenta procesos irreversibles durante la transferencia, su entropía deberá aumentar más que si la misma energía q (calor) se transfiriera reversiblemente, es decir

$$dS > q_{\text{irr}}/T$$

que es más cómodo escribir como una igualdad:

$$dS = dS_{\text{rev}} + dS_{\text{irr}}$$

donde

$$dS_{\text{rev}} = q/T$$

y $dS_{\text{irr}} > 0$ ($= 0$ en el límite reversible)

La inconveniencia radica en que es muy difícil calcular dS_{irr} en general.

Puesto que las igualdades

$$dE=TdS-PdV \text{ (relación entre variables de estado)}$$

y

$$dE=q+w \text{ (1ª ley de la termodinamica)}$$

deben cumplirse de todos modos, se arriba a la conclusión:

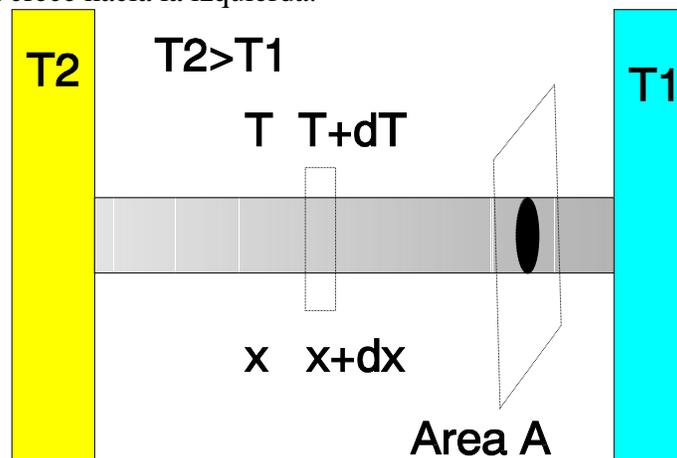
$$\begin{array}{ll} \text{Proceso reversible:} & q=TdS, \quad w=-PdV \\ \text{Proceso irreversible:} & q<TdS, \quad w>-PdV \end{array}$$

b) Situación de *equilibrio local*

La temperatura, entropía, etc. han sido aquí definidas para sistemas en equilibrio. La experiencia nos dice, sin embargo, que estos conceptos son utilizables fuera del equilibrio. Efectivamente un termómetro puede medir temperaturas diferentes en diferentes partes de un sistema, el que entonces no está en equilibrio térmico.

Se dirá que un sistema está en *equilibrio local* si al aislar una porción arbitrariamente pequeña del mismo (pequeña en una escala macroscópica) y dejarla evolucionar, sus propiedades cambian poco en el tiempo. De este modo un sistema en que la presión y la temperatura varían lentamente con las coordenadas está localmente en equilibrio. Contraejemplo: en el momento e inmediatamente después de poner un bloque caliente y uno frío en contacto no hay equilibrio local en el área de contacto, porque la temperatura es discontinua.

Para fijar ideas considerar un sistema como el de la figura, en el que se ha supuesto que la temperatura crece hacia la izquierda.



Considérese el sector encerrado por la superficie imaginaria representada por la línea segmentada. Si el sistema se encuentra en estado estacionario, la energía q que ingresa térmicamente en el tiempo dt por la izquierda es igual (y signo contrario) a la que ingresa (es decir, sale) por el lado derecho. Puesto que las superficies están a diferente temperatura, la entropía que ingresa al volumen encerrado por la superficie en un tiempo dt es:

$$dS(\text{ingresa})=q/T-q/(T+dT)$$

De aquí en adelante se omite el subíndice, entonces la entropía que *sale* del volumen es la anterior con signo contrario:

$$dS(\text{ingresa})=q/T-q/(T+dT)$$

que se expande a 1er orden en dT dando:

$$dS(\text{ingresa})=(q/T)\times(dT/T)$$

nótese ahora que, como la temperatura depende de x, $dT=(dT/dx)dx$, con lo que:

$$dS(\text{ingresa})=(q/T)(dT/dx)(dx/T)$$

Nótese que al decrecer la temperatura hacia la derecha, $dT/dx < 0$. Además, dq representa calor que proviene de la izquierda y es mayor que cero, por lo que $dS(\text{ingresa}) < 0$, lo que significa que realmente está saliendo entropía desde el volumen indicado y éste se está comportando como un *generador de entropía* o fuente de entropía, es decir $dS(\text{generada irreversiblemente}) = -dS(\text{ingresa}) > 0$. El volumen encerrado por la superficie indicada es "Adx". Dividiendo por esta magnitud y definiendo

$$s_{\text{irr}}=S_{\text{irr}}/\text{Volumen}$$

entropía creada por unidad de volumen, y dividiendo la ecuación de más arriba por "Adxdt", queda

$$dS_{\text{irr}}/(Adxdt)=ds_{\text{irr}}/dt=-[q/(Adxdt)]/T^2 (dT/dx)$$

donde el cambio de signo proviene del párrafo anterior. Nótese que $ds_{\text{irr}}/dt > 0$. Se concluye que, al menos en las vecindades del equilibrio, la entropía se genera en aquellas regiones donde existe transferencia térmica de energía asociada a gradiente térmico: si q o dT/dx son cero, no se genera entropía.

La magnitud $q/(Adt)$, con unidades de J/m^2s se denomina flujo de calor (en realidad es un abuso de lenguaje, porque el calor no es una magnitud extensiva: lo que fluye es energía a través de un proceso térmico). En muchos materiales este flujo es proporcional al gradiente de temperaturas y, puesto que fluye hacia donde la temperatura decrece, tiene signo contrario, es decir:

$q/(Adxdt)=-\kappa dT/dx$ donde κ se llama conductividad térmica y depende del material y la temperatura. de este modo se obtiene:

$$ds_{\text{irr}}/dt=\kappa(dT/Tdx)**2$$

si se introduce el vector gradiente de temperatura: $\nabla T=(\partial T/\partial x \partial T/\partial y, \partial T/\partial z)$ la expresión anterior se reduce a:

$$ds_{\text{irr}}/dt=\kappa(\nabla T/T)**2$$

representa la tasa de generación de entropía por unidad de volumen en condiciones de equilibrio local y es claramente mayor que cero. De alcanzarse el equilibrio la temperatura se uniformiza, de modo que el gradiente se anula y deja de generarse entropía.

#14 Temperatura absoluta y temperatura “real” o “empírica”

Es posible comprobar que la temperatura absoluta, definida de manera muy abstracta y que puede aparecer alejada de la realidad, coincide efectivamente con la que se mide con un termómetro, particularmente el termómetro de gas ideal. Recordar del párrafo 11 la expresión:

$$(-P)=(\partial E/\partial V)_s$$

y de párrafo 6 la definición de temperatura absoluta $1/T=(\partial S/\partial E)_V$.

Estas expresiones se pueden aplicar a la ecuación fundamental del gas ideal monoatómico, obtenida en el capítulo sobre entropía:

$$S=Nk\ln(V/V_0)+(3/2)Nk\ln(E/E_0)+S_0$$

La definición de temperatura absoluta se aplica derivando con respecto a E, con E y V como variables independientes, luego

$1/T=(3Nk)/(2E)$ o $E=3NkT/2$, es decir, la energía del gas ideal depende de la temperatura pero no del volumen

La expresión para -P se aplica derivando E con respecto al volumen con V y S como variables independientes:

$$0=Nk/V+(3Nk/2E)(\partial E/\partial V)_s$$

o $0=Nk/V-P/T$ donde se usó $E=3NkT/2$,

que al reordenar queda $PV=NkT$, que es la ecuación del gas ideal.

Nota: en los textos de química esta ecuación se escribe de modo ligeramente diferente:

sea $v=N/N_0$, número de moles, donde N_0 es la constante de Avogadro

sea $R=N_0k$ constante de los gases

entonces queda $PV=NkT=vRT$