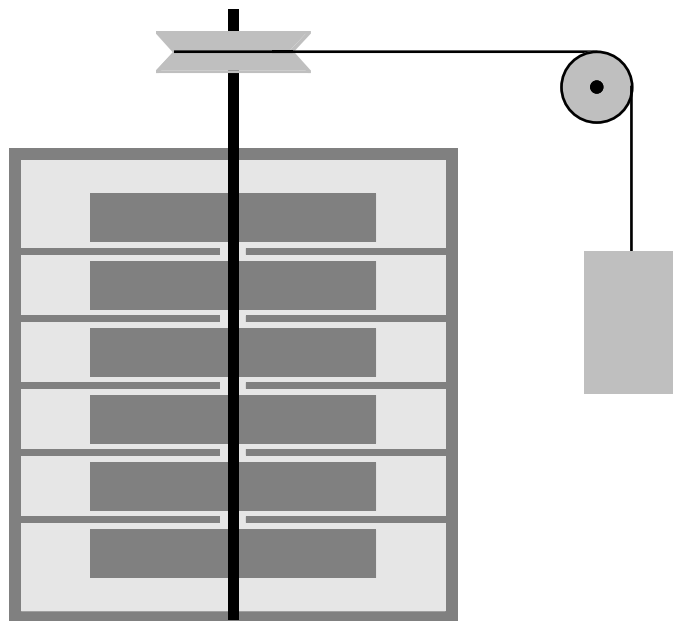


TERMODINÁMICA E INTRODUCCIÓN A LA MECÁNICA ESTADÍSTICA

JULIO GRATTON



PRÓLOGO

Las presentes notas se basan en los apuntes que preparé en 2000 para el Curso de Física 4, y hacen pareja con *Introducción a la Mecánica Cuántica*. El estudiante debería leer ambas partes pues son complementarias. Usamos siempre las unidades gaussianas en el desarrollo de la teoría. Sin embargo, al considerar ejemplos y al dar valores numéricos se emplean a veces unidades prácticas o que pertenecen a otros sistemas. Por lo tanto el lector debe tener el debido cuidado en el empleo de las fórmulas.

Existe una bibliografía muy extensa que el estudiante puede consultar con provecho. Si bien todos los temas del programa de Física 4 se tratan en estas notas y en *Introducción a la Mecánica Cuántica*, se recomienda muy especialmente a los estudiantes que consulten y lean otros textos, para familiarizarse con la literatura y dado que algunos temas se tratan en ellos con mayores detalles o con enfoques diferentes. El alumno no debe desdeñar obras que se han escrito hace ya muchos años, pues muchas de ellas son excelentes y muchas veces mejores que otras más recientes. Entre los innumerables libros que se han escrito sobre la Termodinámica y la Mecánica Estadística puedo indicar los siguientes:

1. E. Fermi, *Termodinámica*, Eudeba
2. H. B. Callen, *Termodinámica*, Editorial A. C.
3. F. Mandl, *Física Estadística*, Limusa
4. R. H. Flowers y E. Mendoza, *Propiedades de la Materia*, Limusa
5. R. Eisberg, *Física Moderna*, Limusa
6. R. Eisberg y L. Lerner, *Física, Fundamentos y Aplicaciones*, Vol II, Mc Graw-Hill
7. M. W. Zemansky y R. H. Dittman, *Calor y Termodinámica*, Mc Graw-Hill
8. G. Weinreich, *Fundamental Thermodynamics*, Addison-Wesley
9. J. T. Vanderslice, H. W. Schamp Jr. y E. A. Mason, *Thermodynamics*, Prentice-Hall
10. A. B. Pippard, *The Elements of Classical Thermodynamics*, Cambridge Univ. Press
11. R. Bowley y M. Sánchez, *Introductory Statistical Mechanics*, Oxford Science Publications
12. C. L. Tien y J. H. Lienhard, *Statistical Thermodynamics*, HRW Series in Mechanical Engineering
13. D. ter Haar, *Elements of Thermodynamics*, Holt Rinehart and Winston
14. L. D. Landau y E. M. Lifschitz, *Statistical Physics*, Pergamon
15. A. Sommerfeld, *Thermodynamics and Statistical Mechanics*, Academic Press
16. F. Reif, *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics*, Mc. Graw-Hill

También puede resultar provechoso consultar las diferentes voces en la *Encyclopaedia Britannica*, dado que han sido escritas por distinguidos especialistas.

Pido disculpas por las erratas que pueden haber quedado en estas notas pese a la revisión y agradeceré que se me ponga al corriente de las que fueran detectadas.

Julio Gratton

Buenos Aires, enero de 2003

INDICE

1. Introducción	1
2. Definiciones y conceptos básicos	2
3. La temperatura	5
Fundamentos experimentales de las mediciones de temperatura	5
El termómetro de gas ideal	7
Escala de temperatura práctica internacional	9
Observaciones	9
4. La Primera Ley	10
Experimentos de Joule	10
Definición de energía interna	11
Definición de calor	12
La Primera Ley	13
Imposibilidad del móvil perpetuo de primera especie	14
Comentarios sobre el calor	14
Capacidades caloríficas	15
5. La Segunda Ley	16
Enunciación de la Segunda Ley	16
Diagrama simbólico de un ciclo	17
Corolarios de la Segunda Ley	17
Definición de la temperatura termodinámica absoluta	21
La desigualdad de Clausius	24
La entropía	26
Ejemplos de ciclos reversibles	28
6. Entropía	30
Ecuación diferencial de la entropía	30
Aditividad de la entropía para sistemas compuestos	31
Determinación experimental de la entropía	31
Otras propiedades de la entropía	33
Ejemplos de variaciones de entropía en procesos irreversibles	36
7. Métodos Analíticos y Aplicaciones	40
Expresión combinada de la Primera y Segunda Ley	40
La entalpía	41
La energía libre o función de Helmholtz	42
La función de Gibbs	43
Potenciales termodinámicos o funciones características	43
Derivación cruzada y relaciones de Maxwell	47
Aplicaciones de las relaciones de Maxwell	48
Relación entre las capacidades caloríficas	54
Identidad de las escalas de temperatura de los gases ideales y termodinámica	55

La ecuación de estado adiabática	57
Potenciales termodinámicos y métodos de cálculo	58
8. Condiciones de equilibrio y otros desarrollos analíticos	61
El principio del incremento de la entropía para un sistema aislado	61
El potencial químico y el equilibrio respecto del intercambio de materia	64
Las relaciones termodinámicas para sistemas abiertos	66
La ecuación fundamental y las ecuaciones de estado de un sistema	67
Las relaciones de Euler	68
La relación de Gibbs-Duhem	69
Tercera Ley de la Termodinámica	70
El gas ideal monoatómico	71
El principio entrópico para un sistema que interactúa con el ambiente	73
Equilibrio de un sistema de volumen constante en un baño calorífico	75
Equilibrio de un sistema a presión constante en un baño calorífico	75
Equilibrio de un sistema térmicamente aislado y a presión constante	76
Trabajo máximo	76
9. Estabilidad del equilibrio termodinámico	79
Estabilidad intrínseca de un sistema simple	79
Criterios de estabilidad y el principio de Le Chatelier	82
Estabilidad mutua de sistemas de un solo componente	83
10. Gases y fluidos reales	85
La ecuación de estado de un gas real	85
La ecuación de van der Waals	86
La ecuación de estado virial	88
Las capacidades caloríficas de un gas real	89
El coeficiente de Joule-Thomson	90
El potencial químico de un fluido puro	91
11. Cambios de fase	93
Transiciones de fase de primer orden en sistemas de un componente	93
La regla de la palanca	98
El calor latente de transición	99
Estados metaestables en una transición de fase	100
Coexistencia de fases	101
Equilibrio de fases en sistemas de un solo componente	102
Aplicaciones de la ecuación de Clausius-Clapeyron	106
El punto crítico	107
Efecto de la presión externa sobre la presión de vapor	109
La regla de las fases de Gibbs para sistemas de muchos componentes	110
Transiciones de fase de orden superior	112
12. Termodinámica de soluciones	114
La ley de Gibbs-Dalton	114

La ley de Raoult	115
Elevación del punto de ebullición de una solución	117
Descenso crioscópico de una solución	120
Presión osmótica	122
13. Termodinámica química	124
Estequiometría de las reacciones químicas	124
Equilibrio químico	125
Grado de una reacción	126
Reacciones simultáneas	127
Calor de reacción	128
La estabilidad y el Principio de Le Chatelier en presencia de reacciones químicas	129
La regla de las fases para sistemas químicos	130
La ley de acción de las masas para reacciones químicas en gases ideales	130
Dependencia de la constante de equilibrio con la temperatura	131
Calor de reacción de las reacciones entre gases ideales	132
Aditividad de las reacciones	133
14. La Tercera Ley	134
Comentarios previos y trasfondo histórico	134
Enunciado de la Tercera Ley	134
El principio de Thomsen y Berthelot y la evidencia experimental de la Tercera Ley	135
Calores específicos y otras propiedades a baja temperatura	136
Constantes de equilibrio y funciones termodinámicas	137
Inalcanzabilidad del cero absoluto	138
15. Termodinámica de las superficies y de la radiación	140
Comentarios previos	140
Efectos de superficie	140
Radiación	144
16. Nociones de Mecánica Estadística	154
Comentarios previos	154
El peso estadístico de un macroestado	156
Equilibrio de un sistema aislado	157
Definición de la entropía de un sistema aislado	158
El equilibrio de un sistema en un baño calorífico y la distribución de Boltzmann	160
Definición general de la entropía	166
La Segunda Ley para los cambios infinitesimales	168
El equilibrio de un sistema con número variable de partículas en un baño calorífico	170
La Tercera Ley	175
17. El gas ideal clásico	
Comentarios previos	176
La estadística de Maxwell-Boltzmann del gas perfecto clásico	178
Factorización de la función de partición de una molécula	179

Ecuación de estado, energía interna, capacidad calorífica y potencial químico del gas perfecto	184
La entropía	186
La entropía de una mezcla de gases perfectos	187
La distribución de velocidades de Maxwell	191
Distribución de energía de un gas perfecto en un baño térmico	196
18. La estadística clásica y la equipartición de la energía	199
Consideraciones generales	199
Generalidad de la distribución de Maxwell de la velocidad	200
La equipartición de la energía	201
La equipartición y el problema de los calores específicos	203
El fracaso de la equipartición y la teoría cuántica	205
La teoría de Planck de la radiación de cuerpo negro	206
El postulado de Planck y sus implicancias	214
Las teorías de Einstein y Debye del calor específico de los sólidos	214
19. Teoría cinética elemental y propiedades de transporte	220
Fenómenos de transporte	220
El equilibrio termodinámico local	220
La noción de camino libre medio	220
El camino libre medio y la sección eficaz de colisiones	221
Difusión	222
Conducción del calor	223
Viscosidad	225
Cálculo de los coeficientes de transporte de un gas	227
Comparación con los valores experimentales de los coeficientes de transporte	232

1. INTRODUCCIÓN

La Termodinámica es el estudio de las propiedades de sistemas de gran escala en equilibrio en las que la temperatura es una variable importante.

Varios términos que hemos usado aquí: *sistemas*, *equilibrio* y *temperatura* serán definidos rigurosamente más adelante, pero mientras tanto bastará con su significado habitual.

En la Termodinámica hay dos leyes básicas, y ambas se pueden enunciar de modo de negar la posibilidad de ciertos procesos.

La Primera Ley establece que es imposible un proceso cíclico en el cual una máquina produzca trabajo sin que tenga lugar otro efecto externo, es decir niega la posibilidad de lo que se suele llamar “máquina de movimiento perpetuo de primera especie”.

La Segunda Ley no se puede enunciar de modo tan preciso como la primera sin una discusión previa. Sin embargo, hecha la salvedad que ciertas definiciones se deben dar todavía, podemos decir que la Segunda Ley establece que es imposible un proceso cíclico en el cual una máquina realice trabajo intercambiando calor con una única fuente térmica. Una tal máquina (inexistente) sería una “máquina de movimiento perpetuo de segunda especie”.

Por ahora ninguna de estas formulaciones tiene una forma útil, y las trataremos en detalle solamente después de haber presentado las definiciones rigurosas de los conceptos necesarios.

Un problema típico entre aquellos que se tratan en Termodinámica consiste en calcular un conjunto de propiedades de un sistema a partir de otro conjunto de propiedades, y como consecuencia de la imposibilidad de los procesos de movimiento perpetuo que acabamos de mencionar. Muy raramente se resuelven estos problemas mediante el método (directo pero engorroso) de construir mentalmente hipotéticas máquinas de movimiento perpetuo. En cambio se suelen usar procedimientos matemáticos abstractos que se obtienen de una vez por todas y luego se utilizan para resolver los problemas. Estos procedimientos indirectos son muy eficientes, pero no hay que olvidar que su fundamento reside en las dos leyes básicas.

La Termodinámica se ocupa de estudiar procesos y propiedades macroscópicas de la materia y no contiene ninguna teoría de la materia. Por lo tanto no nos dice nada acerca de la estructura de la materia. Como las variables con la cuales se trabaja son siempre macroscópicas, no es posible obtener de la Termodinámica la información de escala microscópica acerca del sistema, ya sea en lo referente a su estructura como a sus procesos internos. Si bien ésta es una limitación, en compensación significa que la Termodinámica tiene gran generalidad.

El hecho de evitar deliberadamente toda referencia a la estructura de la materia confiere a la Termodinámica clásica una austeridad que a primera vista puede parecer poco agradable. Pero este enfoque tiene la virtud de poner en evidencia precisamente aquellas partes de una teoría física que no dependen de teorías particulares de la materia. Por esto la Termodinámica tiene un aspecto muy práctico, puesto que se la puede aplicar con toda confianza a sistemas que son demasiado complicados para ser analizados mediante otras teorías. Cuando estudiemos la Termodinámica Estadística mostraremos como se pueden relacionar las propiedades a escala microscópica del sistema con propiedades macroscópicas que estudia la Termodinámica clásica.

2. DEFINICIONES Y CONCEPTOS BÁSICOS

La Termodinámica se originó en consideraciones acerca de *calor* y *temperatura*, y emplea términos y conceptos del lenguaje corriente. Sin embargo esas mismas palabras y conceptos, cuando se usan en Termodinámica son abstracciones de los conceptos ordinarios y tienen significados bien precisos que pueden diferir del uso común. Por eso hace falta introducir algunas definiciones y conceptos básicos, de los cuales quizás el más fundamental es el de *equilibrio*.

Sistema

Un sistema es aquella particular porción del universo en la cual estamos interesados. Típicos sistemas termodinámicos pueden ser: una cierta cantidad de gas, un líquido y su vapor, una mezcla de dos líquidos, una solución, un sólido cristalino, etc..

Ambiente

Todo lo que se encuentra en el universo, con excepción del sistema, se denomina ambiente.

Límite

Un límite es toda pared, contorno o borde real o ideal que separa el sistema del ambiente. En Termodinámica se supone que el límite de un sistema es una superficie matemática, a la que atribuimos ciertas propiedades ideales como rigidez, impermeabilidad y otras que describiremos más adelante. Los límites reales tan sólo se aproximan a las propiedades de los límites ideales de la Termodinámica. Un sistema se dice *cerrado* cuando está rodeado por un límite impermeable a la materia, y *abierto* cuando está rodeado por un límite permeable.

Variables termodinámicas

Las variables termodinámicas son las magnitudes que estimamos necesario o conveniente especificar para dar una descripción macroscópica del sistema. La mayoría de esas magnitudes provienen de otras ramas de la física. Por ejemplo la *presión* proviene de la Mecánica, las *intensidades de campo eléctrico y magnético* del Electromagnetismo, etc.. Por consiguiente no podemos dar una definición completa y detallada del concepto de variable termodinámica, y por ahora nos tenemos que conformar con algunos ejemplos.

Para un sistema que consiste de un gas o un líquido, o una mezcla de diferentes gases o líquidos, las variables termodinámicas son: las *masas* de las diferentes sustancias presentes, la *presión*, el *volumen* y la *temperatura*. En un sistema en que se consideran superficies o películas líquidas, las variables correspondientes son la *tensión superficial*, el *área superficial* y la *temperatura*. El estudio termodinámico de un sistema magnético incluiría probablemente como variables la intensidad del *campo magnético*, la *magnetización* de la materia del sistema y la *temperatura*.

En estos ejemplos dimos sólo tres variables (además de la masa) para cada sistema, pero puede haber más. En todos esos grupos de variables la única en común es la temperatura, que luego estudiaremos en detalle. Las demás provienen de ramas de la física ajenas a la Termodinámica.

Estado del sistema

Cuando se han especificado las variables necesarias para describir al sistema se dice que se ha especificado el *estado* del sistema. La especificación del estado de un sistema no nos da ninguna información acerca de los procesos mediante los cuales el sistema fue llevado a dicho estado.

Equilibrio

Este es un concepto fundamental de la Termodinámica. La idea básica es que las variables que describen un sistema que está en equilibrio no cambian con el tiempo. Pero esta noción no es suficiente para definir el equilibrio, puesto que no excluye a procesos estacionarios (principalmente varios procesos en que hay flujos) que no se pueden abordar con los métodos de la Termodinámica clásica. En los procesos estacionarios debe haber continuamente cambios en el ambiente para mantener constantes los valores de las variables del sistema. Para excluirlas se usa entonces una definición más restrictiva: *un sistema está en equilibrio si, y solo si, está en un estado desde el cual no es posible ningún cambio sin que haya cambios netos en el ambiente*. La Termodinámica clásica se ocupa solamente de sistemas en equilibrio. Veremos más adelante cómo se pueden tratar sistemas fuera del equilibrio.

El equilibrio es una abstracción pues los sistemas reales no están nunca en estricto equilibrio. Pero siempre y cuando las variables que describen al sistema y al ambiente que interactúa con él no varíen apreciablemente en la escala de tiempo de nuestras mediciones, se puede considerar que el sistema está en equilibrio y aplicarle las consideraciones termodinámicas pertinentes.

Se debe notar que un sistema puede estar en equilibrio con respecto de ciertas variables, pero no con respecto de otras. Por ejemplo, si mezclamos hidrógeno y oxígeno gaseosos a temperatura ambiente, la mezcla no queda en equilibrio respecto de la composición química (pues a temperatura ambiente, la reacción de formación de agua $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ se produce con extrema lentitud) aunque casi de inmediato queda en equilibrio respecto de la presión, el volumen y la temperatura.

Límite adiabático

Se dice que un límite es *adiabático* cuando el estado del sistema se puede cambiar únicamente moviendo el límite o bien colocando al sistema en un campo de fuerzas exteriores (por ejemplo campos eléctricos, magnéticos o gravitacionales). Esta noción será crucial en nuestra próxima formulación de la Primera Ley. A veces se suele definir el límite adiabático como aquél que es impermeable al flujo de calor. Ambas definiciones son a la postre equivalentes, pero preferimos la primera porque es muy difícil dar *a priori* una definición precisa del concepto de calor. Es mejor que la definición de calor dependa de la presente definición de límite adiabático que no a la inversa.

Nótese que el movimiento que mencionamos en nuestra definición incluye también movimientos tangenciales y de corte. La elección de la pared no siempre es trivial. Sea, por ejemplo, una rueda con paletas que está agitando a un fluido (que es el sistema que estamos considerando); en este caso puede convenir elegir el límite en la superficie de las paletas, porque de esta forma podemos considerar a la agitación como resultado del movimiento del límite.

Límite diatérmico

Se dice que un límite es *diatérmico* cuando permite que el estado del sistema se modifique sin que haya movimiento del límite. La manera usual de definirlo es que un límite es diatérmico cuando permite el flujo de calor a través de él. De nuevo, preferimos evitar esta segunda definición debido a la dificultad de definir calor.

Las definiciones y conceptos precedentes son fundamentales para nuestra formulación de la termodinámica. A continuación daremos algunas definiciones no tan básicas, pero importantes en muchas aplicaciones.

Sistema homogéneo

Un sistema se dice *homogéneo* cuando (en ausencia de fuerzas exteriores) sus variables termodinámicas son constantes a través de todo el sistema. Si hay campos de fuerzas, esta definición se puede ampliar admitiendo que las variables pueden variar de un punto a otro del sistema, siempre y cuando esas variaciones sean continuas. Por ejemplo, una columna de gas en un campo gravitacional se puede considerar homogénea aunque su densidad no sea uniforme.

Sistema heterogéneo

Un sistema en el cual las variables termodinámicas varían de un lugar a otro en forma discontinua se dice que es *heterogéneo*. Por ejemplo, un sistema constituido por hielo y agua en equilibrio es heterogéneo. Las discontinuidades se producen en las interfases sólido-líquido.

Fase

Muchas veces conviene dividir un sistema heterogéneo en subsistemas, llamados *fases*, imaginando nuevos límites en los lugares donde ocurren las discontinuidades. En consecuencia, una fase es un subsistema homogéneo. No es necesario que todas las partes de una fase sean adyacentes. Por ejemplo, un sistema que consiste de hielo y agua se considera un sistema de dos fases, sea que el hielo esté en un único trozo o dividido en varios fragmentos.

Ecuación de estado

Se denomina ecuación de estado a una relación entre las variables presión, volumen, temperatura y cantidad de materia del sistema. Para un sistema formado por una única fase, debido a la ecuación de estado, de las tres variables (presión, volumen y temperatura) solamente dos se pueden elegir arbitrariamente. La tercera está determinada por la naturaleza del medio, y la ecuación de estado describe este hecho. La ecuación de estado se puede o no expresar mediante una fórmula analítica, y proviene *siempre* de los experimentos o de una teoría de la materia. De ningún modo se puede considerar que surge de la Termodinámica.

3. LA TEMPERATURA

Del punto de vista histórico, los conceptos de calor y temperatura están a la base de la Termodinámica, pero aquí daremos una presentación algo diferente. En nuestro tratamiento, el calor tiene un rol subordinado y es una magnitud que se deriva de otras debido a las dificultades lógicas que aparecen si intentamos definirlo *a priori*. La temperatura, en cambio, sigue jugando un rol primario.

Corresponde mencionar que también se puede dar un rol subordinado a la temperatura y obtenerla a partir de la Segunda Ley (enunciada de manera conveniente). A veces se prefiere introducir la temperatura de esa manera porque ese enfoque es muy elegante y de gran sencillez lógica, pero esto se consigue al precio de una mayor abstracción que preferimos evitar ahora.

Aquí vamos a suponer que todos tenemos familiaridad con la noción primitiva de temperatura, en el sentido de las cualidades de “frío” o “caliente” que atribuimos a los cuerpos. El refinamiento y la extensión de esta noción primitiva, hasta el punto que permita asignar valores numéricos a las temperaturas de los cuerpos, depende de varios hechos experimentales sobre los cuales se basa el funcionamiento de instrumentos (llamados *termómetros*) que sirven para medir temperaturas.

Fundamentos experimentales de las mediciones de temperatura

Es un hecho conocido que varias propiedades físicas de los cuerpos cambian con la temperatura. Por ejemplo, los gases, líquidos y sólidos se expanden y se contraen a medida que su temperatura aumenta o disminuye, si la presión se mantiene constante. Las variaciones de temperatura producen también cambios de otras propiedades, tales como la resistividad eléctrica de los materiales o la fuerza electromotriz entre materiales disímiles, etc.. Dichas propiedades, que se encuentran entre aquellas que se aprovechan para diseñar termómetros, se denominan propiedades *termoscópicas* o *termométricas*.

El segundo hecho experimental es que existe el *equilibrio térmico*. Esto se puede describir diciendo que cuando se pone en contacto térmico a dos sistemas (o sea, se los separa mediante un límite diatérmico) y se los separa del ambiente mediante una pared adiabática, las variables termodinámicas de ambos sistemas pueden cambiar con el tiempo, pero esos cambios eventualmente concluyen y cada sistema queda en equilibrio. Cuando esto ha ocurrido, los dos sistemas están en equilibrio térmico el uno con el otro. Por ejemplo, si introducimos un termómetro de mercurio en vidrio en un recipiente que contiene agua caliente, el mercurio se expande, con rapidez al principio y luego más y más lentamente hasta que su expansión se detiene por completo. En ese momento el termómetro y el agua han llegado a estar en equilibrio térmico entre sí.

El tercer hecho experimental es que si tenemos dos sistemas *A* y *B* que están en equilibrio térmico entre sí, y si el sistema *A* está también en equilibrio térmico con un tercer sistema *C*, entonces *B* también está en equilibrio térmico con *C*. Esta propiedad *transitiva* del equilibrio térmico es necesaria para que tenga sentido asignar valores numéricos a la temperatura. En efecto, si $T_A = T_B$ y $T_A = T_C$, entonces debe ser $T_C = T_B$ si se quiere que los números tengan sentido. Este último hecho se denomina a veces la *Ley Cero* de la Termodinámica.

Los tres hechos mencionados bastan para que se pueda establecer una escala termométrica (en realidad, muchas escalas termométricas). Para ser concretos, recordemos el procedimiento para calibrar un termómetro de mercurio en vidrio. Primero se coloca el termómetro en un baño de hielo fundente y se toma una lectura luego de que se ha alcanzado el equilibrio térmico. A conti-

nuación se coloca el termómetro en vapor de agua en ebullición y se toma otra lectura cuando se alcanzó el equilibrio térmico. Si se desea una escala centígrada, se denomina $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ a la temperatura del punto de hielo y $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ a la temperatura del punto de vapor. Para asignar valores a las temperaturas comprendidas entre esos dos *puntos fijos* se hace una interpolación lineal a lo largo del capilar del termómetro. La escala así definida¹ se podría denominar “escala termométrica centígrada (o Celsius) elemental del mercurio en vidrio”. Recapitulando, las convenciones o elecciones que usamos para establecer la escala que acabamos de describir son las siguientes:

- la elección de la propiedad termométrica,
- la elección del sistema termométrico y el diseño del termómetro,
- la elección de los puntos fijos,
- la elección de los números que se han de asignar a las temperaturas de los puntos fijos,
- la elección de la regla de interpolación entre los puntos fijos (que podría ser lineal, cuadrática, logarítmica, etc.).

Es importante comprender que todas estas elecciones son arbitrarias.

Supongamos ahora que establecemos otra escala termométrica usando una bobina de alambre como sistema termométrico y aprovechando la resistencia eléctrica del alambre como propiedad termométrica. Supongamos que calibramos este nuevo termómetro de modo análogo al que describimos antes, usando los mismos puntos fijos. Está claro que las temperaturas indicadas por el termómetro de resistencia y por el termómetro de mercurio en vidrio coincidirán *por definición* en los puntos fijos. Pero las lecturas de los termómetros no necesariamente coincidirán para las temperaturas intermedias. Por ejemplo, la marca correspondiente a $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ del termómetro de mercurio está exactamente a mitad camino entre los dos puntos de calibración (porque especificamos interpolación lineal). Pero el termómetro de resistencia en equilibrio térmico con el de mercurio en vidrio a $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ (sobre la escala de este último) no necesariamente indicará también $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ en su propia escala, ya que la variación de su resistencia desde el valor que tiene a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ no tiene porqué ser exactamente la mitad de la variación entre $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. En otras palabras, las diferentes propiedades termométricas pueden variar de manera diferente con la temperatura.

Decir que un “buen termómetro” debería tener una escala lineal no tiene aquí ningún sentido porque no podemos establecer un patrón absoluto de temperatura en base a las definiciones y hechos usados *hasta ahora*. Cada escala termométrica que construyamos estará definida en términos de las propiedades termométricas del material del cual está hecho el termómetro.

Lo único en lo cual deben coincidir todas las posibles escalas arbitrarias de temperatura es el *ordenamiento* de las temperaturas. Esto es, las diferentes escalas deben todas concordar en indicar

¹ Así procedió Anders Celsius en 1742, cuando introdujo la escala de temperatura que usamos corrientemente. Cabe señalar, sin embargo, que la definición moderna de la escala Celsius es diferente. Actualmente la temperatura en grados Celsius se define como $T(^{\circ}\text{C}) = T(^{\circ}\text{K}) - 273.16$. En esta fórmula $T(^{\circ}\text{K})$ es la temperatura termodinámica en grados Kelvin, cuya definición daremos en el Capítulo 5. Algunos años antes que Celsius, Daniel G. Fahrenheit (quien fue el inventor del termómetro de alcohol en 1709 y del de mercurio en 1714) introdujo la escala de temperatura que lleva su nombre. Originalmente, definió como $0\text{ }^{\circ}\text{F}$ (grados Fahrenheit) la temperatura de fusión más baja que se pudiera conseguir de una mezcla de hielo y sal común, y como $100\text{ }^{\circ}\text{F}$ la temperatura normal del cuerpo humano. En este sentido se puede decir que la escala Fahrenheit es también una escala centígrada, pues el intervalo entre los puntos fijos se divide en 100 partes. Puesto que la definición original de los puntos fijos de Fahrenheit es ambigua, actualmente esa escala se define como $T(^{\circ}\text{F}) = (9/5)T(^{\circ}\text{C}) + 32$, de modo que $32\text{ }^{\circ}\text{F}$ corresponden a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $212\text{ }^{\circ}\text{F}$ equivalen a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$.

que un dado cuerpo está “más caliente” o “más frío” que otro, si queremos respetar nuestra noción primitiva de temperatura. Esto se puede controlar únicamente comparando entre sí gran número de posibles escalas de temperaturas y descartando como inadecuadas aquellas pocas que violaran este criterio de ordenamiento. Por ejemplo, el agua tiene una densidad máxima (mínimo volumen específico) cerca de 4 °C y por lo tanto su volumen no se puede usar como base de una escala termométrica que incluya ese rango.

Veremos que la Segunda Ley permite dar una definición *absoluta* de temperatura sin hacer referencia a las propiedades de ninguna sustancia material. Pero nos conviene (aunque no es indispensable) usar el concepto de temperatura para discutir la Segunda Ley y por eso hemos comenzado nuestro análisis con la descripción de las escalas arbitrarias de temperatura. Otro motivo para hacerlo es que las escalas empíricas se usan mucho en la práctica. Usando la misma escala arbitraria, dos experimentadores pueden determinar si es cierto o no que las medidas de uno de ellos se realizaron a la misma temperatura que las del otro, aunque ninguno de los dos puede decir en sentido absoluto en cuánto difieren dos temperaturas distintas.

El termómetro de gas ideal

Entre todos los posibles termómetros hay uno que no mencionamos aún, que tiene características especiales. Se trata del termómetro de gas². Se encuentra experimentalmente que todos los gases, a baja presión y lejos de la región de la línea de condensación, se comportan de la misma manera en lo que se refiere al efecto de la temperatura (siempre y cuando no tengan lugar reacciones químicas). Si se usa como propiedad termométrica el producto pV de la presión por el volumen de una masa fija de gas, se encuentra que cuando se usan diferentes gases aparecen solamente diferencias muy pequeñas entre las temperaturas indicadas (en la práctica no se suele usar el producto pV : o se mantiene constante V y se usa p como propiedad termométrica, o viceversa). Por ejemplo, un termómetro de hidrógeno y uno de nitrógeno a (aproximadamente) 1 Atm de presión, calibrados de la manera antes relatada, concuerdan entre sí dentro de un margen de 0.02 °C en todo el intervalo de 0 a 100 °C. Esto es ciertamente útil del punto de vista práctico, pero la verdadera importancia del termómetro de gas se debe a que se puede demostrar (ver el Capítulo 7) que las mediciones que con él se efectúan, cuando se las extrapola al límite de muy bajas presiones, dan una realización experimental de la temperatura termodinámica absoluta definida en base a la Segunda Ley.

La escala de temperatura de un *gas ideal* se puede definir por la relación

$$\lim_{p \rightarrow 0} \frac{(pV)}{(pV)_r} = \frac{\theta}{\theta_r} \quad (3.1)$$

donde (pV) y $(pV)_r$ se refieren a la misma masa de gas a dos diferentes temperaturas, θ y θ_r , una de las cuales ha sido elegida arbitrariamente como punto fijo o punto de referencia. El primer miembro de la ecuación contiene variables que se pueden medir directamente y da un co-

² La idea del termómetro de gas se remonta a Galileo Galilei, quien en 1592 construyó un instrumento para medir la temperatura. Consistía en un recipiente cerrado que contenía aire, y que estaba unido a un largo tubo curvo parcialmente lleno de líquido, de modo que la expansión térmica del aire cambiaba el nivel del líquido del tubo; midiendo ese cambio se determinaba la temperatura. Este principio general se fue perfeccionando a lo largo de los años hasta llegar al actual termómetro de gas.

ciente numérico bien definido. Por lo tanto, si asignamos un número a θ_r , queda determinado θ . Luego todas las temperaturas de la escala quedan determinadas asignando un *único* número. Es conveniente desarrollar algo más las consecuencias de la fórmula (3.1) y obtener una ecuación de estado para un gas ideal. Se encuentra *experimentalmente* que, a temperatura constante, el producto (pV) es (en el límite $p \rightarrow 0$) proporcional a la masa m del gas. Podemos entonces definir una constante K como:

$$K = \lim_{p \rightarrow 0} \frac{(pV)_r}{m\theta_r} \quad (3.2)$$

y en dicho límite podemos escribir la (3.1) en la forma:

$$pV = mK\theta \quad (3.3)$$

Aquí, si expresamos m en unidades de masa (por ej. gramos), K tiene un valor diferente para cada gas. Podemos conseguir que la constante que figura en (3.3) sea la misma para todos los gases (esto es, sea una constante universal) definiendo una nueva unidad de masa llamada el *mol*. Por definición, 1 mol de un gas es aquella masa del gas que tiene el mismo valor de (pV) que el que tienen 32000 g de oxígeno ordinario, a la misma temperatura y para $p \rightarrow 0$. La ecuación de estado de un gas ideal se puede entonces escribir finalmente en la forma

$$pV = nR\theta \quad (3.4)$$

donde n es el número de moles del gas y R es la *constante universal de los gases*. Obsérvese que el valor de R depende de las unidades usadas para p y V , y del particular valor que se asignó a θ_r . Es usual elegir

$$\theta_r = 273.16 \text{ }^\circ\text{K (grados Kelvin, o absolutos)} \quad (3.5)$$

como la temperatura a la cual el hielo, el agua líquida y el vapor de agua están en equilibrio entre sí (el *punto triple* del agua³, que *por definición* corresponde a 0.01 °C). Se encuentra entonces experimentalmente que

$$R = 8.3143 \frac{\text{joule}}{\text{mol } ^\circ\text{K}} \quad (3.6)$$

Podemos escribir la ecuación de estado de un gas ideal en una forma equivalente a la (3.4) si recordamos que 1 mol contiene

³ La razón de tomar como punto fijo de la escala el punto triple es que (como veremos en el Capítulo 11) las tres fases pueden coexistir en equilibrio solamente para un *único* valor de la temperatura y la presión. De esta forma no hay ambigüedades en la definición de la escala. En cambio, la temperatura de fusión del hielo y la de ebullición del agua (donde coexisten dos fases) dependen de la presión.

$$N_0 = 6.02 \times 10^{23} \text{ moléculas} \quad (3.7)$$

cantidad que se denomina *número de Avogadro*. Usando (3.7), la ecuación de estado de un gas ideal se escribe en la forma

$$pV = Nk\theta \quad (3.8)$$

donde $N = nN_0$ es el número de moléculas presentes en el gas y la constante universal

$$k = \frac{R}{N_0} = 1.38 \times 10^{-23} \frac{\text{joule}}{\text{°K}}$$

se denomina *constante de Boltzmann*.

Escala de temperatura práctica internacional

La determinación exacta de la temperatura por medio del termómetro de gas es engorrosa y difícil, y se realiza tan sólo en pocos laboratorios. En consecuencia esos dispositivos no se suelen emplear en el trabajo científico, excepto para determinar las propiedades termométricas de otras clases más convenientes de termómetros y para determinar las temperaturas termodinámicas de varios puntos fijos de interés, como ser puntos de fusión y ebullición. Para la gran mayoría de los trabajos técnicos y científicos, los patrones de uso corriente son termómetros calibrados respecto de esos puntos fijos. Las fórmulas de interpolación para esos patrones prácticos se obtienen midiendo sus propiedades termométricas con termómetros de gas.

Hay convenciones internacionales acerca de cada tipo particular de termómetro, su diseño, las temperaturas que se deben asignar a los varios puntos fijos y las correspondientes fórmulas de interpolación. La escala así definida se denomina *escala práctica internacional de temperatura*. Esta escala se elige de modo que las mediciones efectuadas con instrumentos correctamente calibrados concuerden con la temperatura termodinámica dentro de un margen de tolerancia de 0.01 °K en la mayoría de los casos. Periódicamente se llevan a cabo revisiones de esta escala en lo que respecta a procedimientos y valores.

Observaciones

Vale la pena insistir en dos puntos. Ante todo, el papel del equilibrio aparece como fundamental, y está a la base misma del concepto de temperatura. Este énfasis sobre el equilibrio es característico del punto de vista termodinámico. En segundo lugar, los métodos generales que se emplean para asignar valores numéricos a la temperatura no difieren, en esencia, de los que se usan para medir otras magnitudes físicas fundamentales como longitud, masa y tiempo. El establecimiento de patrones y de métodos de comparación e interpolación son prácticas comunes para todas esas magnitudes, y en tal sentido no ocurre nada especial con la temperatura.

4. LA PRIMERA LEY

La Primera Ley de la Termodinámica es la ley de conservación de la energía aplicada a los sistemas termodinámicos. Hay una analogía entre los sistemas termodinámicos y los *sistemas mecánicos conservativos*, para los cuales se cumple la ley de conservación de la energía (mecánica). En un sistema mecánico conservativo se distinguen dos tipos de energía: cinética y potencial, que se definen en términos de las velocidades y las posiciones de las partículas que integran el sistema. La energía mecánica es la suma de ambas, y se mantiene constante en ausencia de fuerzas exteriores que realicen trabajo sobre el sistema. Si hay fuerzas externas, el incremento de la energía mecánica es igual al trabajo realizado sobre el sistema por dichas fuerzas. La analogía consiste en imaginar que los sistemas termodinámicos reales son sistemas mecánicos conservativos cuyas partes (átomos, moléculas, etc.) son demasiado pequeñas como para ser percibidas. Se supone que si se toman en cuenta los movimientos a escala microscópica, la ley de conservación de la energía sigue valiendo, pero que las energías cinética y potencial asociadas con los movimientos puramente microscópicos se manifiestan en la escala macroscópica del experimento como *calor*. Luego, el calor es una forma de energía, y la energía (total) se conserva.

Esta analogía brinda una imagen mental conveniente, y más adelante la aprovecharemos cuando estudiemos la Termodinámica Estadística. Pero en el presente contexto su utilidad es escasa, pues no podemos medir las energías en juego en escala microscópica, y no queremos formular ninguna hipótesis acerca de la estructura del sistema. En la Termodinámica clásica no se puede dar una definición de las energías cinética y potencial microscópicas, porque no miramos el detalle de la estructura del sistema. Nuestro punto de vista es que el sistema es una suerte de “caja negra” que no podemos abrir para ver lo que hay en su interior.

La analogía mecánica sugiere que la definición de energía para un sistema termodinámico debe estar relacionada con el concepto de *trabajo exterior*, es decir, trabajo realizado por fuerzas provenientes del ambiente. Veremos que tal definición es en efecto posible. Se encuentra además que al definir el trabajo termodinámico conviene restringir las fuerzas exteriores a fuerzas conservativas, excluyendo fuerzas disipativas como la fricción. En consecuencia *el trabajo termodinámico se define en términos de fuerzas conservativas en el ambiente*. Se lo puede visualizar como el ascenso o el descenso de pesas en un campo gravitatorio, aunque puede comprender otras formas de trabajo como la carga o descarga de un condensador sin pérdidas, etc.. La noción de trabajo termodinámico es entonces más restringida que la de trabajo mecánico en general: por definición *se mide en el ambiente* y no en el sistema, y consiste solamente de *trabajo conservativo*. A parte esta diferencia, se calcula como el trabajo mecánico ordinario. En esas condiciones nos preguntamos qué clase de experimentos nos pueden permitir definir la energía del sistema o, en última instancia, si es o no posible dar esa definición.

Experimentos de Joule

Los experimentos que demostraron la posibilidad de definir la energía de un sistema termodinámico fueron realizados en 1843 por James Prescott Joule¹. En el Capítulo 2 mencionamos dos métodos generales para producir cambios en el estado de un sistema: por medios adiabáticos y

¹ Una discusión histórica de estos y otros experimentos sobre la equivalencia entre trabajo y calor se puede encontrar en R. Eisberg y L. Lerner, *Física, Fundamentos y Aplicaciones*, Vol. II, donde también se reproduce el diagrama original del aparato usado por Joule.

diatérmicos. Los experimentos de Joule fueron adiabáticos, y se empleó el aparato cuyo esquema se muestra en la Fig. 4.1 para realizar una serie de experimentos en los cuales las pesas descenden lentamente haciendo girar las paletas que agitan el medio. De resultados de ello ocurría un cambio del estado del sistema (cierta cantidad de agua), consistente en un aumento de temperatura desde la temperatura ambiente a una temperatura ligeramente superior.

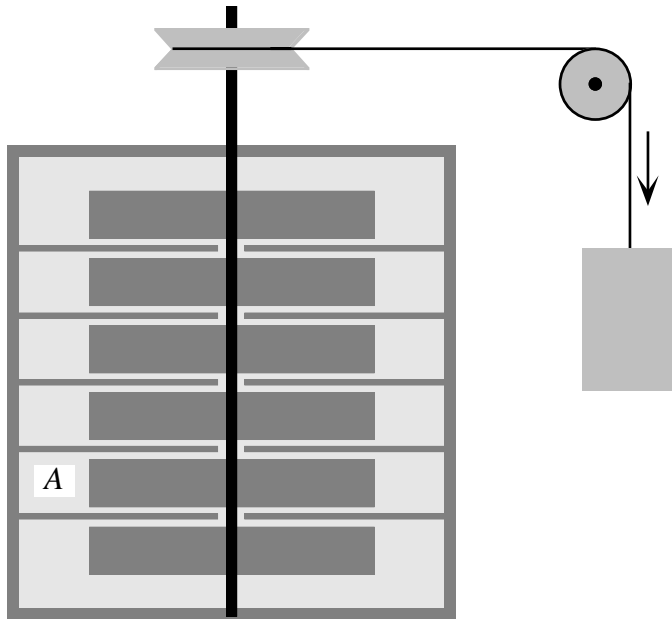


Fig. 4.1. Esquema del aparato de Joule.

Al analizar estos experimentos conviene suponer que la superficie de las paletas es el límite del sistema. Así el cambio del estado ocurre debido al movimiento del contorno. Joule también realizó experimentos con mercurio en lugar de agua, y con discos de hierro que se frotaban entre sí dentro del líquido, en vez de agitarlo mediante las paletas. También llevó a cabo otros experimentos en los que el aumento de temperatura se obtenía de resultados de un trabajo eléctrico. Gracias a sus experimentos Joule encontró que la realización de una determinada cantidad de trabajo adiabático producía *siempre* la *misma* variación del estado del sistema, sin que importara el dispositivo usado para producir el trabajo,

ni cuál fuera la naturaleza del sistema. Si ahora suponemos que lo mismo vale para cualquier sistema termodinámico y bajo cualquier condición, podemos definir la energía de un sistema termodinámico y formular la Primera Ley.

Definición de energía interna

Los experimentos de Joule indican que tiene sentido hablar de la diferencia de energía entre dos estados de un sistema y que esta diferencia se puede medir por medio de la cantidad de trabajo que “desaparece” del ambiente mientras el sistema pasa de un estado en otro en condiciones adiabáticas. Puesto que las pesas descenden lentamente, el trabajo de la gravedad (fuerza conservativa del ambiente) no produce un aumento de la energía cinética de las pesas sino que desaparece del ambiente provocando la agitación del agua y en definitiva produciendo el cambio del estado del sistema. Ese cambio lo interpretamos como una variación de la energía, que medimos justamente por medio de la cantidad de trabajo que desapareció del ambiente. Decimos que este trabajo “desapareció” para describir que la disminución de energía potencial de las pesas no produjo un aumento de la energía cinética de las mismas. La energía que perdió el ambiente la ganó el sistema, que en consecuencia cambió su estado. Si P es el peso de las pesas y h la altura desde la cual han descendido podemos escribir:

$$E_2 - E_1 = -W_a \quad (4.1)$$

donde E_1 y E_2 indican la *energía interna* de los estados 1 (inicial) y 2 (final) del sistema, y

$$W_a = P(h_2 - h_1) \quad (4.2)$$

es la cantidad de trabajo termodinámico (conservativo) que se realiza en el ambiente durante la transformación adiabática. Obsérvese que nuestra convención es que W_a es *positivo* cuando *aparece* trabajo en el ambiente, y *negativo* cuando *desaparece*² de él. En el experimento de Joule la diferencia $h_2 - h_1$ es negativa (las pesas bajan), de modo al desaparecer trabajo del ambiente, el sistema *gana* energía a expensas de éste y $E_2 > E_1$. Aquí usamos el adjetivo “interna” para distinguir la energía termodinámica de la energía mecánica ordinaria, porque suponemos una completa ignorancia acerca de la estructura interna del sistema termodinámico.

Antes de afirmar que la ec (4.1) define completamente una magnitud que es una función solamente del estado del sistema (y no de su historia) debemos preguntarnos si esta definición incluye *todos* los estados del sistema. Que se sepa todo par de estados de un sistema termodinámico se puede, en efecto, conectar mediante la realización de trabajo adiabático, y por lo tanto vamos a suponer que esto ocurre en general. La definición de energía interna se basa entonces en las dos generalizaciones siguientes:

- cualquier par de estados de un sistema termodinámico se puede conectar mediante la realización de un trabajo adiabático;
- la cantidad de trabajo adiabático necesaria para conectar dos estados dados depende solamente de los estados y no del modo particular de efectuar ese trabajo.

Se debe observar que no hemos supuesto nada acerca de la dirección de la transformación desde un estado a otro mediante la realización de trabajo adiabático. En los experimentos de Joule la temperatura del sistema aumentaba a medida que se agitaba el fluido. No hay forma de invertir adiabáticamente este proceso para que el sistema pase del estado de temperatura más alta al estado de temperatura más baja. Pero para nuestros fines alcanza que la transformación adiabática sea posible al menos en una dirección. La Segunda Ley impone restricciones sobre la dirección en la cual se pueden efectuar cambios de estado adiabáticos, como veremos más adelante. Pero es siempre cierto que si una transformación adiabática no se puede efectuar en una dirección, entonces se puede efectuar en la otra.

Definición de calor

Nos gustaría creer que la magnitud E definida por la ec. (4.1) depende sólo del estado del sistema y no del proceso mediante el cual se llegó a ese estado, porque hay muchas maneras de producir el mismo cambio de estado, además de las transformaciones adiabáticas. Consideremos el sistema usado en el experimento de Joule (que llamaremos sistema A). Podemos obtener la misma variación de temperatura poniendo A en contacto térmico con un segundo sistema B , de una temperatura mayor. En esta transformación no desaparece trabajo del ambiente, pero en cambio hay una variación del estado de B . Podemos *postular* que la variación de energía interna de A es la misma que ocurrió en la transformación adiabática, pero que ahora la diferencia proviene de una *transferencia* de energía de B a A , que se produjo mientras los dos sistemas estuvieron en contacto térmico. Sin embargo, este postulado necesita una verificación experimental: hace falta mostrar que la cantidad *exacta* de energía involucrada en el cambio del estado 1 al estado 2 de A , ha efectivamente desaparecido de B . Esto se puede comprobar rodeando B con una

² Decimos que “aparece” trabajo en el ambiente cuando se produce un aumento de la energía cinética o de la energía potencial en el ambiente, que no es equivalente al trabajo de las fuerzas conservativas del mismo. Decimos que el trabajo “desaparece” cuando no ocurre en el ambiente un aumento de la energía cinética equivalente al trabajo realizado por las fuerzas conservativas.

envoltura adiabática y realizando la experiencia de Joule sobre B hasta devolverlo a su estado inicial. Si el postulado es correcto, el trabajo que desaparece del ambiente al devolver B a su estado inicial será igual al que desapareció cuando llevamos A del estado 1 al estado 2 en forma adiabática. Puesto que los experimentos confirman que así ocurre, el postulado queda justificado. La energía transferida de B a A durante el contacto térmico se llama *calor*, y se indica con el símbolo Q . En general, podemos cambiar el estado del sistema realizando sucesivamente procesos adiabáticos y diatérmicos, y realizando trabajo exterior mientras el sistema está en contacto térmico con otro sistema. En tales casos podemos generalizar la noción de calor y escribir:

$$E_2 - E_1 = Q - W \quad (4.3)$$

donde $(-W)$ es el trabajo que desaparece del ambiente y la diferencia de energía $E_2 - E_1$ se debe determinar por separado mediante un experimento adiabático, de acuerdo con la ec. (4.1).

La Primera Ley

En base a los experimentos de Joule y los experimentos diatérmicos que comentamos recién, podemos formular la Primera Ley de la Termodinámica en la forma siguiente:

- Para todo sistema termodinámico existe una magnitud E , llamada energía interna, que es función sólo del estado del sistema y no de los procesos mediante los cuales se obtuvo ese estado.
- La diferencia de energía interna entre dos estados se mide por el trabajo adiabático necesario para llevar al sistema de uno de los estados al otro.
- Para procesos no adiabáticos, la diferencia entre el trabajo que se realiza y la variación de energía interna es, por definición, calor.

Estas tres afirmaciones se expresan mediante las siguientes ecuaciones:

$$\Delta E = -W_a \quad (4.4)$$

y

$$\Delta E = Q - W \quad (4.5)$$

La notación $\Delta E = E_2 - E_1$ implica afirmar que E es una *función de estado*. Usaremos esta notación únicamente para funciones de estado y no para magnitudes como Q y W que dependen del proceso mediante el cual se obtuvo el estado.

Las formas diferenciales de las ecuaciones (4.4) y (4.5) son:

$$dE = -dW_a \quad (4.6)$$

y

$$dE = dQ - dW \quad (4.7)$$

En estas ecuaciones usamos la notación dQ y dW para indicar que estas cantidades *no* son diferenciales exactos puesto que Q y W no son funciones del estado del sistema. Aquí el símbolo d indica que se trata de una cantidad infinitesimal, pero no un diferencial.

Frecuentemente se propone la ec. (4.5) (o su forma diferencial (4.7)) como la expresión completa de la Primera Ley. Eso no es correcto, por lo menos en la presente formulación. En efecto, si bien dimos definiciones operacionales de ΔE y W independientes de la ec (4.5), *no* dimos una forma de determinar Q que sea independiente de la ec. (4.5). Por cierto, si se pudiera dar una definición de Q que fuese independiente de la (4.5), entonces sí, la ec. (4.5) sería el enunciado completo de la Primera Ley. Pero tal definición es muy difícil de dar de manera satisfactoria.

Dada la naturaleza fundamental de la Primera Ley se podría pensar que se llevaron a cabo muchas verificaciones experimentales de la misma. Sin embargo la evidencia experimental *directa* de la Primera Ley es escasa. La razón es histórica: la Primera Ley y la idea de la naturaleza mecánica del calor se aceptaron en forma muy rápida y completa a partir de los experimentos de Joule, sin que hicieran falta mayores esfuerzos experimentales. La evidencia experimental de la Primera Ley es en su mayor parte *indirecta*, pues consiste en la reiterada verificación de sus numerosas consecuencias.

Imposibilidad del móvil perpetuo de primera especie

Dicha imposibilidad es consecuencia de que la energía interna es una función de estado y de la ec. (4.5). En efecto, en un proceso cíclico el sistema vuelve a su estado original, luego $\Delta E = 0$ pues E es una función de estado. Pero un móvil perpetuo de primera especie debería producir trabajo sin que ocurra ningún otro efecto en el ambiente, por lo tanto debería ser $Q = 0$. Pero entonces $W = 0$ por la ec. (4.5). Luego, el móvil perpetuo de primera especie no existe³.

Comentarios sobre el calor

Nuestro tratamiento acentúa el papel primario de la energía interna y asigna un rol subordinado al calor, que se mide por medio del trabajo adiabático necesario para recuperar el estado original del sistema que perdió energía interna debido a un proceso diatérmico. En consecuencia, la unidad natural de calor es la misma que la unidad de trabajo, es decir el *joule* (o el *erg*). Antiguamente se usó como unidad de calor la *caloría*, que aún hoy se usa en muchas aplicaciones. La *caloría* se definió originalmente como la cantidad de calor necesaria para aumentar la temperatura de 1 g de agua de 14.5 a 15.5 °C. El experimento de Joule permitió determinar la relación entre la *caloría* y la unidad de trabajo, que resultó ser:

$$1 \text{ caloría} = 4.186 \text{ joule.} \quad (4.8)$$

Esta relación⁴ se denomina “equivalente mecánico del calor” (aunque desde nuestro punto de vista sería mejor llamarla “equivalente calórico del trabajo”). Esto obedece a razones históricas, pues los experimentos calorimétricos se realizaron antes que los experimentos de Joule mostraran la relación entre calor y trabajo. Del punto de vista actual, el “equivalente mecánico del ca-

³ Ningún científico cuestiona la validez de la Primera Ley de la Termodinámica. Sin embargo, siguen apareciendo hasta el día de hoy quienes creen haber descubierto el móvil perpetuo, basándose en dispositivos y en argumentos más o menos complicados, que analizados superficialmente parecen convalidar dicha pretensión. Pero el análisis detallado (que puede ser hartamente laborioso a veces) demuestra invariablemente la falacia de tales conclusiones.

⁴ Actualmente la ec. 4.8 se toma como la *definición* de la *caloría*, de modo que la equivalencia dada por la (4.6) es exacta.

lor” no es más que una afirmación acerca del calor específico del agua, y no una magnitud física fundamental como la constante gravitacional o la velocidad de la luz.

Se puede mostrar que nuestra definición de calor tiene todas las características de las antiguas ideas intuitivas acerca del calor que se obtuvieron de los experimentos calorimétricos, a saber:

- el flujo de calor a través de los límites de un sistema cambia su estado.
- el calor no puede atravesar un límite adiabático.
- el calor fluye de una temperatura más alta a una más baja.
- el calor se conserva en procesos adiabáticos en los cuales no se produce trabajo neto, como ocurre en los experimentos que se realizan con calorímetros de mezcla.

La primera de estas propiedades deriva de la existencia de paredes diatérmicas. La segunda es consecuencia de las ecs. (4.4) y (4.5). La tercera está ilustrada (pero no demostrada, y como veremos deriva de la Segunda Ley) por nuestra discusión previa a la definición de calor, cuando dijimos que la energía fluye del sistema B , a mayor temperatura, al sistema A de menor temperatura. No es difícil mostrar que si la energía fluye desde B hacia A , también fluirá de B a cualquier otro sistema que tenga la misma temperatura que A : basta mostrar que si no fuese así se violaría la Ley Cero. Finalmente, la cuarta característica es consecuencia de la ec. (4.5).

Es obvio que no tiene sentido hablar de la “cantidad de calor” o de la “cantidad de trabajo” de un sistema, puesto que calor y trabajo no son funciones de estado. En cambio la energía interna es una función de estado, y tiene sentido decir que un sistema tiene una cantidad definida de energía interna (referida a un estado patrón), y que esa cantidad de energía se puede cambiar, permitiendo que cierta cantidad de energía en forma de calor pase a través del contorno, o haciendo de modo que el sistema haga aparecer o desaparecer trabajo en el ambiente.

Capacidades caloríficas

Si un cuerpo homogéneo intercambia calor, en general varía su temperatura (esto no es cierto para sistemas heterogéneos cuando coexisten distintas fases). El cambio de temperatura depende del tipo de proceso que se efectúe. La cantidad de calor Q y la correspondiente variación de temperatura $\Delta\theta$ se pueden medir, y su razón, llamada *capacidad calorífica media* \bar{C} , es igual a

$$\bar{C} = \frac{Q}{\Delta\theta} \quad (4.9)$$

En el límite $\Delta\theta \rightarrow 0$ este cociente permite definir la *capacidad calorífica*:

$$C = \frac{dQ}{d\theta} \quad (4.10)$$

que queda determinada solamente cuando se especifica el proceso. La capacidad calorífica de un cuerpo es función de su temperatura y de otras variables termodinámicas como p y V , de modo que es necesaria una ulterior especificación de la misma. Esto se indica mediante un subíndice, por ejemplo, C_p y C_V indican que la presión o el volumen, respectivamente, se mantienen constantes a un valor particular a medida que se va cediendo calor al sistema. La capacidad calorífica de un determinado sistema es proporcional a la masa del mismo, y frecuentemente conviene expresarla en términos de la capacidad calorífica *por unidad de masa*. La capacidad calorífica por gramo se llama *calor específico* y se indica con c , y la capacidad calorífica por mol se denomina *calor específico molar* y se indica con \tilde{c} .

5. LA SEGUNDA LEY

Enunciación de la Segunda Ley

Hay varias maneras equivalentes de enunciar la Segunda Ley. Damos a continuación el enunciado propuesto por William Thomson (Lord Kelvin) en 1851:

Enunciado de Kelvin de la Segunda Ley:

es imposible efectuar una transformación cuyos únicos resultados finales son el intercambio de una cantidad no nula de calor con menos de dos fuentes térmicas y la aparición de una cantidad positiva de trabajo en el ambiente.

Este enunciado expresa la imposibilidad del móvil perpetuo de segunda especie. Thomson basó su enunciación en los trabajos de Sadi Carnot en 1824, quien observó que una máquina térmica no podía funcionar a menos que absorbiera calor de una fuente a temperatura alta y devolviera calor a otra fuente a una temperatura más baja. Esta no es la manera más elegante de enunciar la Segunda Ley pero tiene la virtud de que se entiende fácilmente.

Es necesario aclarar varias frases del enunciado de Lord Kelvin. Ante todo, se llama *fente térmica* (o *fente*, a secas) a un sistema que puede intercambiar calor con otros sistemas sin cambiar él mismo su temperatura. Una fuente térmica se puede imaginar como un cuerpo de capacidad calorífica muy grande, que está todo a la misma temperatura. Esta idealización no lleva a ninguna pérdida de generalidad y su única finalidad es simplificar las discusiones, que se complicarían si tuviésemos que tomar en cuenta las variaciones de temperatura de las fuentes. En el enunciado de la Segunda Ley se debe entender que las dos fuentes térmicas tienen distintas temperaturas. Dos fuentes que tienen la misma temperatura se consideran como una única fuente.

En segundo lugar, la frase “únicos resultados finales” asegura que el sistema que lleva a cabo la transformación procede a lo largo de un *ciclo* completo. Un ciclo es un proceso en el cual el sistema evoluciona apartándose de su estado original, pero vuelve a ese mismo estado al final del proceso. Todas las variables termodinámicas del sistema deben recuperar al final de la transformación los mismos valores que tenían al comienzo. De esta forma el sistema puede funcionar como una *máquina térmica*, efectuando una sucesión indefinida de ciclos.

Necesitamos también el concepto de *proceso reversible*, introducido por Carnot. Un proceso reversible se realiza de forma tal que se puede invertir *exactamente*, produciendo solamente variaciones infinitesimales en el ambiente. Un tal proceso es, obviamente, una idealización, y en la práctica a lo sumo se lo podrá aproximar. En este Capítulo vamos a usar este concepto solamente para aprovechar que cuando se invierte un ciclo reversible, todas las magnitudes como calor, trabajo, etc. correspondientes al ciclo cambian de signo. Para que el flujo de calor sea reversible debe ocurrir en condiciones que no haya gradiente de temperatura (en la práctica esta idealización se puede aproximar tanto como se desee admitiendo que el proceso ocurra con suficiente lentitud). Más adelante usaremos extensamente en nuestros razonamientos a los procesos reversibles. Un proceso en el cual todos los estados intermedios del sistema son estados de equilibrio (en otras palabras, están termodinámicamente bien definidos) se denomina *cuasiestático*. Todo proceso cuasiestático es reversible. Muchas veces se toma esta propiedad para definir la reversibilidad, aunque tal definición es demasiado restrictiva.

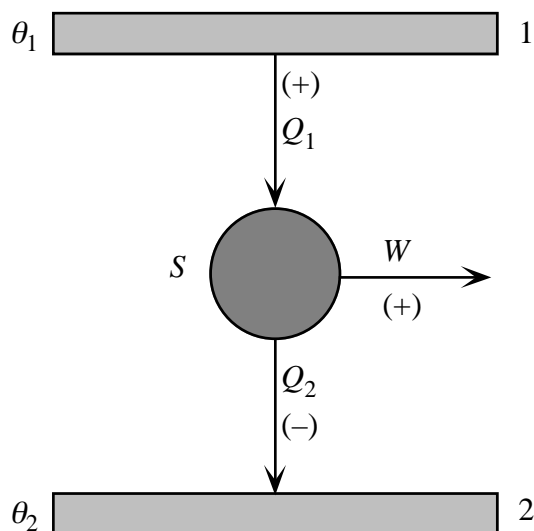
Llamaremos *motor* o *máquina* a un sistema que realiza un ciclo, sea por razones históricas, sea por comodidad de lenguaje. En el presente contexto, el “motor” es arbitrario y no se debe pensar

como una colección de piezas, con vapor saliendo por los costados, etc.. En el pasado los razonamientos basados en tales motores hipotéticos se usaban frecuentemente para resolver problemas de Termodinámica, y a veces todavía los usamos hoy pese a ser engorrosos. Pronto definiremos una nueva función de estado llamada *entropía*, que permite resolver analíticamente esos problemas sin necesidad de razonar en base a máquinas. Pero para introducir el concepto de entropía a partir de nuestro enunciado de la Segunda Ley es necesario considerar algunos ciclos. A partir de allí todos nuestros razonamientos se harán con métodos analíticos.

Diagrama simbólico de un ciclo

Para representar un motor usaremos diagramas como el de la Fig. 5.1. Las fuentes, que tienen temperaturas θ_1 y θ_2 , se indican por medio de los rectángulos angostos. El sistema (o motor) S intercambia calor con las fuentes, y aparece (o desaparece) trabajo en el ambiente.

La dirección del flujo de calor se indica con el sentido de la flecha y el signo entre paréntesis.



Así en la Fig. 5.1, S absorbe calor de la fuente 1 a θ_1 , cede calor a la fuente 2 a θ_2 y aparece en el ambiente el trabajo W . Veremos que ésta es la única combinación de sentidos de flujos de calor que permite que aparezca trabajo en el ambiente. La aparición de trabajo se puede manifestar por el ascenso de pesas o de otras formas no especificadas y está indicada por el sentido de la flecha y el signo de W .

En un ciclo el motor produce el trabajo W y absorbe una cantidad de calor $Q_1 + Q_2$. Notar que las Q se deben tomar *con su signo*. En realidad, como veremos, sólo interesan las razones $Q_1 : Q_2 : W$; por lo tanto vamos a suponer que se puede siempre “ajustar” el motor de modo tal que una cualquiera de esas cantidades tome el valor que se desea.

Fig. 5.1. Diagrama simbólico de un ciclo.

En lo que sigue usaremos la misma convención del Capítulo 3, esto es, si dos sistemas están en contacto por medio de una pared diatérmica pasará calor desde la temperatura alta a la temperatura baja. En los diagramas simbólicos es usual colocar arriba a la fuente caliente. A veces se llama “fuente” a secas a la fuente caliente y “refrigerador” a la fuente fría.

Corolarios de la Segunda Ley

Varias consecuencias de la Segunda Ley dependen exclusivamente del enunciado que dimos al comienzo de este Capítulo y que por ello se llaman Corolarios¹. A continuación los presentamos.

Corolario I:

un motor que opera cíclicamente entre dos fuentes térmicas produce trabajo positivo sólo si absorbe calor de la fuente a temperatura más alta y entrega calor a la fuente más fría.

En la Fig. 5.2 mostramos las cuatro combinaciones posibles de flujos de calor. La demostración consiste en verificar que los flujos (a), (b) y (c) violan la Segunda Ley y consta de dos pasos.

¹ Por lo tanto los Corolarios que se demuestran en esta Sección no dependen de la Primera Ley.

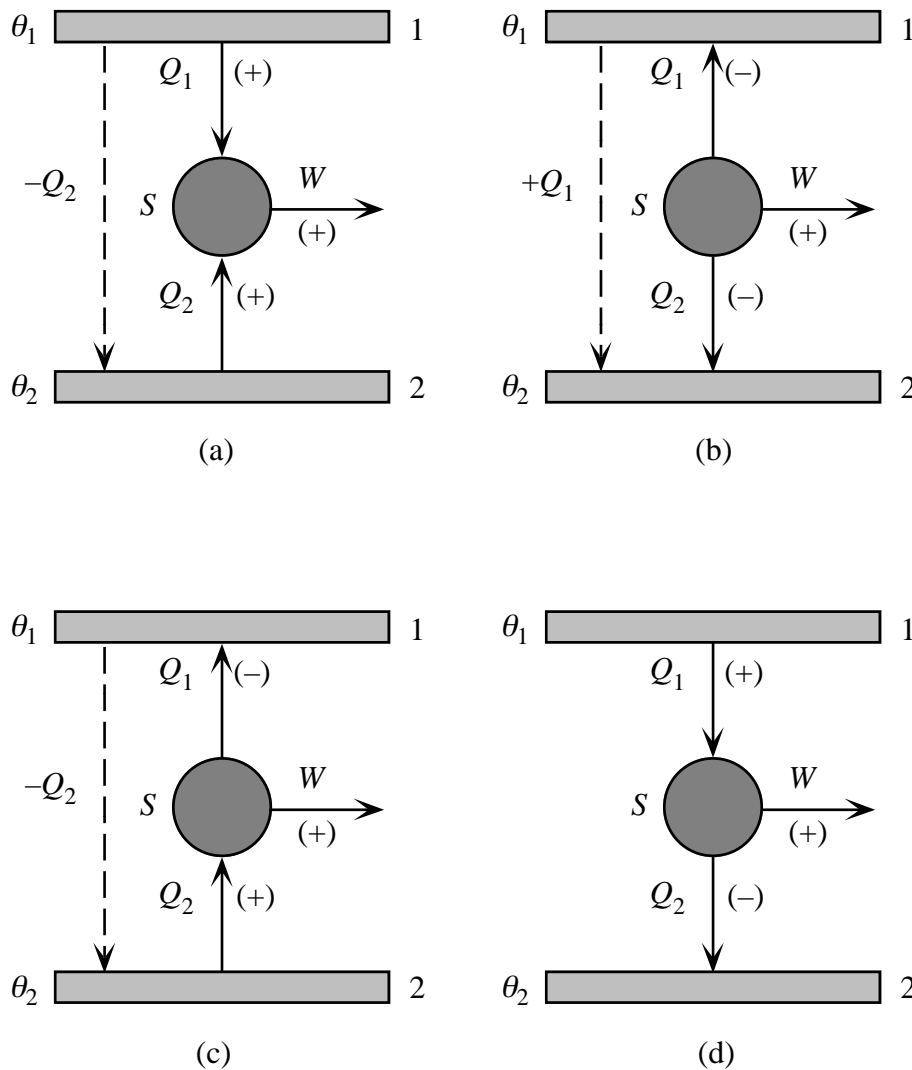


Fig. 5.2. Cuatro flujos de calor concebibles para un motor.

En primer lugar no es posible que se absorba calor de la fuente fría (casos (a) y (c)), porque siempre se puede hacer fluir calor de 1 a 2 conectándolas con una pared diatérmica (flechas de trazos). El calor cedido por la fuente 2 al motor se puede así reintegrar a la misma, de modo que el balance neto de calor de dicha fuente sea nulo. Luego el conjunto formado por el motor y la fuente 2 sería una máquina cíclica que intercambia calor con una única fuente y produce trabajo, violando la Segunda Ley. Esto descarta los casos (a) y (c).

En segundo lugar verificamos que es necesario absorber calor a alguna temperatura y eso elimina (b). En efecto, la cantidad de calor entregada a 1 por el motor se puede compensar dejando que esa misma cantidad de calor pase de 1 a 2 a través de una pared diatérmica. La fuente superior es así superflua y nuevamente se viola la Segunda Ley.

La única posibilidad que queda es la (d), porque en este caso no hay ninguna forma de colocar paredes diatérmicas de manera de anular la cantidad neta de calor intercambiada con una u otra de las fuentes. Esto completa la demostración.

El *rendimiento* (o *eficiencia*) ε de un motor que opera entre dos fuentes y absorbe una cantidad de calor Q desde la fuente caliente se define como

$$\varepsilon = \frac{W}{Q} \quad (5.1)$$

siendo W la cantidad neta de trabajo que aparece en el ambiente. Resulta entonces que:

Corolario II:

ningún motor que opera entre dos fuentes puede tener un rendimiento mayor que el de un motor reversible que opera entre las mismas dos fuentes.

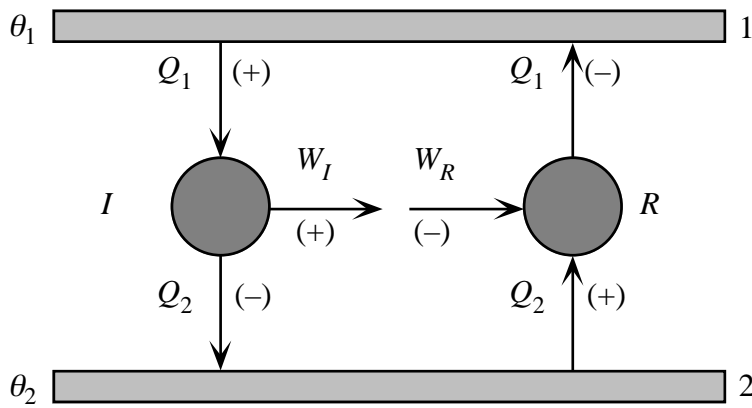


Fig. 5.3. Un motor irreversible y uno reversible operando entre las mismas fuentes.

Para demostrar el Corolario consideramos dos motores: uno reversible (R) y otro irreversible (I) que operan ambos entre las dos fuentes 1 y 2 como se indica en la Fig. 5.3. Supongamos que el motor irreversible produce más trabajo, a partir de una cantidad dada Q_1 de calor extraído de la fuente 1 en un número entero de ciclos, que el que produce el motor reversible a partir de la misma cantidad de calor. Es decir, supongamos que $\varepsilon_I > \varepsilon_R$. Si esto fuera cierto, el motor irreversible podría hacer funcionar al motor reversible a la inversa para que éste devuelva a la fuente 1 una cantidad de calor igual a Q_1 y aún quedaría un trabajo neto positivo. Pero entonces la combinación de los dos motores I y R tendría un intercambio nulo de calor con la fuente 1. En consecuencia el conjunto formado por la fuente 1 y los dos motores equivaldría a una máquina cíclica que produce trabajo intercambiando calor con una única fuente (la 2), violando la Segunda Ley. Luego la hipótesis $\varepsilon_I > \varepsilon_R$ debe ser incorrecta, y concluimos que:

$$\varepsilon_I \leq \varepsilon_R \quad (5.2)$$

con lo cual queda demostrado el Corolario. Del mismo modo se demuestra que:

Corolario III:

todos los motores reversibles que operan entre el mismo par de fuentes tienen igual eficiencia.

El siguiente Corolario junto con el anterior permiten definir una escala absoluta de temperatura.

Corolario IV:

si dos motores reversibles operan entre una fuente caliente en común y fuentes frías de diferentes temperaturas, el motor que opera sobre la mayor diferencia de temperatura es el que tiene el mayor rendimiento.

En la Fig. 5.4, el motor A opera entre θ_1 y θ_2 mientras que el motor B opera entre θ_1 y θ_3 , siendo que $\theta_1 > \theta_2 > \theta_3$.

Supongamos ahora que $\varepsilon_A \geq \varepsilon_B$. Si así fuera, podríamos ajustar los motores de modo que $Q_{A1} = Q_{B1}$ y se tendría entonces $W_A \geq W_B$. En este caso el motor A podría hacer funcionar al motor B a la inversa y el resultado neto sería producir un trabajo positivo o nulo en el ambiente, y el balance neto de calor de la fuente 1 sería nulo. En consecuencia la combinación de A , B y la fuente 1 sería un sistema que opera cíclicamente extrayendo calor de 3, entregando calor a 2 y produciendo un trabajo positivo o nulo. Pero entonces podríamos introducir un tercer motor M que operara entre las fuentes 2 y 3 y produjera un trabajo positivo. El motor M se podría ajustar de modo de anular la cantidad de calor neta intercambiada por 2 o por 3. En ambos casos se reduciría a uno el número de fuentes con las que se intercambia una cantidad neta no nula de calor, al mismo tiempo que se produciría un trabajo positivo en contradicción con la Segunda Ley.

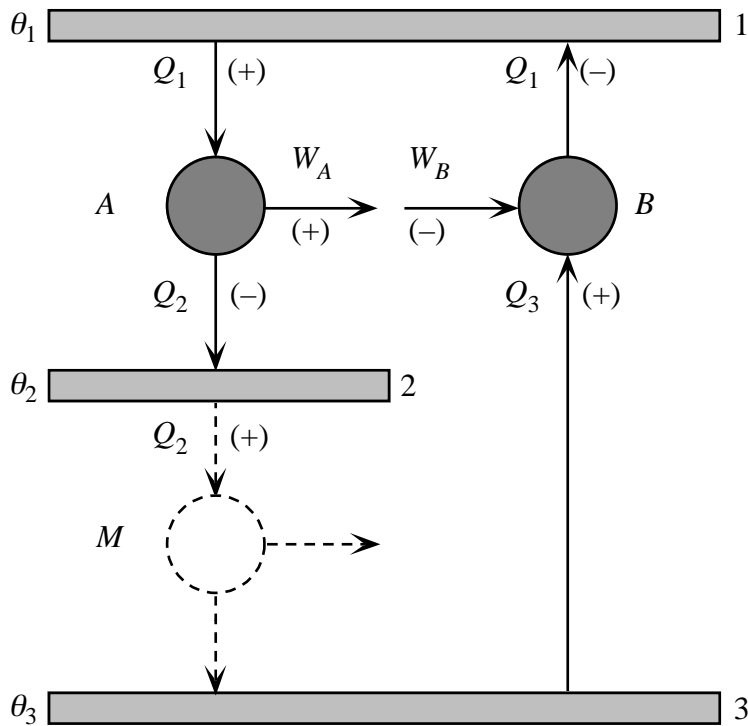


Fig. 5.4. Dos motores reversibles con una fuente caliente en común.

los rendimientos de motores reversibles que operan entre la temperatura de la fuente patrón y la temperatura que se desea medir. Como acabamos de ver, dicho rendimiento depende solamente de esas dos temperaturas y no de los materiales de los motores ni de ninguna característica del ciclo excepto su reversibilidad. Thomson se percató de esto en 1848 y sugirió establecer una escala absoluta de temperatura basada en la eficiencia de los motores reversibles, *antes* de que se hubieran aceptado los experimentos de Joule. Mencionamos esto para destacar que la existencia de la escala de temperatura termodinámica absoluta depende sólo de la Segunda Ley, y no de la Primera.

Vale la pena mencionar que nuestros resultados valen tanto si el calor es una magnitud que se conserva (como sostenían las antiguas teorías del “calórico”), como si tiene las características requeridas por la Primera Ley. La Segunda Ley es una afirmación acerca de la *dirección* en la cual se realiza un proceso, que es un aspecto del calor diferente del *otro aspecto* que se resume en la Primera Ley (la equivalencia de cierta cantidad de calor con una cierta cantidad de trabajo adiabático). En realidad, así como las presentamos, las dos leyes son completamente independientes, salvo por un detalle lógico: usamos la palabra “calor” en el enunciado de la Segunda Ley, pero la definición precisa del mismo proviene de la Primera Ley. Históricamente, la Segunda Ley se conocía ya 25 años antes que se formulara la Primera.

Hay otros corolarios que requieren solamente la Segunda Ley, y los presentaremos antes de discutir corolarios que dependen de ambas Leyes.

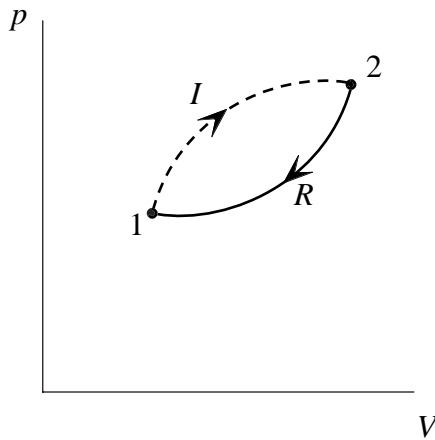
Corolario V:

en ningún cambio de estado de un sistema conectado con una única fuente térmica se puede producir más trabajo en el ambiente que el que se produce en ese mismo cambio de estado realizado en forma reversible.

Nuestra premisa debe entonces ser falsa y concluimos que debe ser $\epsilon_A < \epsilon_B$. Una conclusión análoga (cuya demostración dejamos al lector) se obtiene si los dos motores funcionan con la fuente fría común y dos fuentes calientes diferentes: el motor que opera sobre el intervalo de temperatura mayor es el que tiene más rendimiento.

Los Corolarios III y IV permiten definir una escala *absoluta* de temperatura, que no depende de las propiedades de ninguna sustancia. El procedimiento es el siguiente: se elige (arbitrariamente) una fuente térmica patrón y se asigna (arbitrariamente) un valor numérico a su temperatura. Hecho esto, las otras temperaturas se pueden referir a la temperatura patrón por medio de

Esto se puede mostrar permitiendo que el sistema evolucione de una forma cualquiera I desde un estado 1 a un estado 2, y luego devolviéndolo al estado originario mediante un proceso reversible R , como mostramos en la Fig. 5.5. El proceso completo es entonces un ciclo, y de acuerdo



con la Segunda Ley el trabajo neto producido debe ser menor o igual que cero, o sea $W_I + W_R \leq 0$, que podemos escribir como

$$\int_1^2 dW_I + \int_2^1 dW_R \leq 0 \quad (5.3)$$

Pero para un proceso reversible

$$\int_2^1 dW_R = - \int_1^2 dW_R \quad (5.4)$$

y entonces podemos transformar la (5.3) en

$$\int_1^2 dW_I \leq \int_1^2 dW_R \quad (5.5)$$

Fig. 5.5. Cambio de estado irreversible y proceso reversible que devuelve el sistema a su estado original.

y queda demostrado el Corolario.

Dejamos a cargo del lector demostrar que el siguiente Corolario es equivalente al enunciado de Kelvin de la Segunda Ley:

Enunciado de Clausius de la Segunda Ley²:

es imposible que un motor absorba calor de una fuente a temperatura baja y devuelva calor a una temperatura mayor sin que desaparezca trabajo en el ambiente.

Definición de la temperatura termodinámica absoluta

Los corolarios siguientes dependen tanto de la Primera Ley como de la Segunda Ley.

Corolario VI:

para todo motor reversible que opera entre dos fuentes térmicas 1 y 2, la razón entre la cantidad de calor absorbida a θ_1 y la cantidad de calor absorbida a θ_2 está dada por

$$\frac{Q_1}{Q_2} = - \frac{\phi(\theta_1)}{\phi(\theta_2)}$$

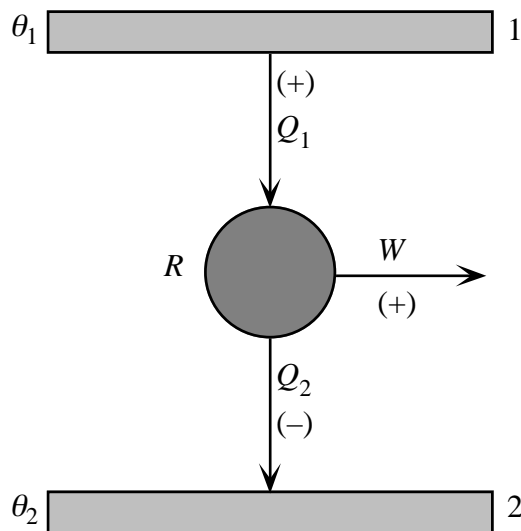
donde $\phi(\theta_1)$ y $\phi(\theta_2)$ son funciones solamente de θ_1 y θ_2 . Luego es posible introducir una escala de temperatura T , eligiendo $T = \phi(\theta)$ y entonces se tiene

$$\frac{Q_1}{Q_2} = - \frac{T_1}{T_2}$$

donde T_1 y T_2 son las temperaturas de las fuentes en la escala de temperatura termodinámica absoluta.

Si aplicamos la Primera Ley al motor reversible representado en la Fig. 5.6, tenemos:

² Rudolf Clausius fue quien enunció la Segunda Ley en esta forma (1850) y realizó otras importantes contribuciones a la Termodinámica.



$$W = Q_1 + Q_2 \quad (5.6)$$

donde Q_1 es una cantidad positiva y Q_2 una cantidad negativa. El rendimiento de este motor es entonces

$$\varepsilon_R = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} \quad (5.7)$$

Por los Corolarios III y IV sabemos que ε_R es función solamente de θ_1 y θ_2 y por lo tanto podemos escribir

$$\frac{Q_2}{Q_1} = -f(\theta_2, \theta_1) \quad (5.8)$$

Fig. 5.6. Motor reversible.

La misma relación funcional debe valer también para motores que trabajan entre cualquier par de temperaturas, luego si observamos los dispositivos de la Fig. 5.7 tenemos:

$$\frac{Q_3}{Q_1} = -f(\theta_3, \theta_1) \quad (5.9)$$

Además el conjunto formado por los motores A y B y la fuente 2 equivale a un motor cíclico C que opera entre las fuentes 1 y 3, y por el Corolario III debe ser $W_A + W_B = W_C$ y por la Primera Ley $W_A = Q_1 + Q_2$, $W_B = Q_2' + Q_3' = -Q_2 + Q_3'$ (pues $Q_2' = -Q_2$) y $W_C = Q_1 + Q_3$ y por lo tanto $Q_3' = Q_3$. Entonces se obtiene

$$\frac{Q_3'}{Q_2} = -\frac{Q_3}{Q_2} = -f(\theta_3, \theta_2) \quad (5.10)$$

De las últimas tres relaciones podemos deducir que

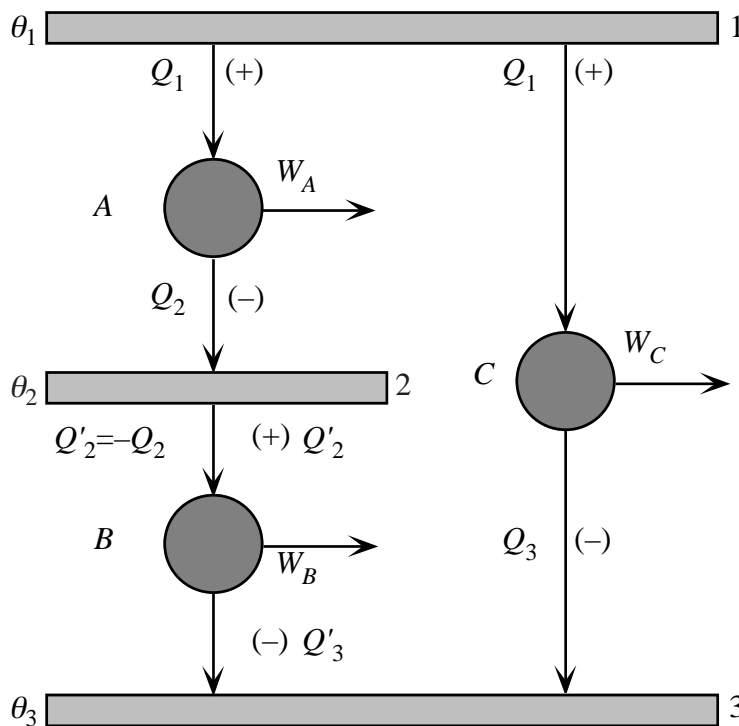
$$f(\theta_2, \theta_1) = \frac{f(\theta_3, \theta_1)}{f(\theta_3, \theta_2)} \quad (5.11)$$

El primer miembro de esta expresión no depende de θ_3 y por lo tanto el segundo miembro también debe ser independiente de θ_3 , o sea que $f(\theta_3, \theta_1)$ y $f(\theta_3, \theta_2)$ deben tener una forma tal que la dependencia en θ_3 se cancele al tomar el cociente. Para que esto sea posible debe ser $f(\theta_i, \theta_j) = \phi(\theta_i)/\phi(\theta_j)$ de modo que

$$-\frac{Q_2}{Q_1} = f(\theta_2, \theta_1) = \frac{\phi(\theta_3)\phi(\theta_2)}{\phi(\theta_3)\phi(\theta_1)} = \frac{\phi(\theta_2)}{\phi(\theta_1)} \quad (5.12)$$

Aquí $\phi(\theta_1)$ depende solamente de θ_1 y $\phi(\theta_2)$ de θ_2 . Vemos entonces que las razones entre funciones de la temperatura se pueden determinar midiendo las razones entre las cantidades de calor absorbido y devuelto por un motor reversible que opera entre esas temperaturas.

Una vez elegida una forma funcional para $\phi(\theta)$ y asignado un valor numérico para $\phi(\theta_1)$ (o $\phi(\theta_2)$), toda la escala queda determinada. Esas elecciones son arbitrarias. Si elegimos la proporcionalidad como forma funcional, definiendo $\phi(\theta) = T$, y fijamos $\phi(\theta_1) = T_1$ como temperatura patrón podemos escribir simplemente



$$\frac{T_2}{T_1} = -\frac{Q_2}{Q_1} \quad (5.13)$$

La escala así definida se denomina escala de *temperatura termodinámica*, y es independiente de las propiedades de cualquier sustancia. Si se asigna a la temperatura del punto triple del agua el valor $T_1 = 273.16$, se obtiene la *escala Kelvin*.

Obsérvese que en nuestra definición de la escala termodinámica de temperatura interviene la Primera Ley. Esto no es estrictamente necesario, y sucede porque en nuestra definición hemos elegido considerar el calor entregado por el motor reversible, además del calor absorbido. La Segunda Ley es indiferente con respecto del

Fig. 5.7. Disposición de motores reversibles para definir la escala termodinámica de temperatura.

calor devuelto, y hace falta invocar la Primera Ley a fin de poder decir algo acerca de él. Pero no es imprescindible proceder así, pues como ya dijimos al discutir el Corolario IV, es perfectamente posible establecer una escala absoluta de temperaturas sin invocar a la Primera Ley, aunque resulta menos conveniente que la presente definición. Es importante recordar que la existencia de una escala absoluta de temperatura necesita tan sólo la Segunda Ley, pese a que por conveniencia nuestra definición usa también la Primera Ley.

Corolario VII:

si la escala de temperatura termodinámica se define de manera que T_1 es positiva, entonces todas las temperaturas son positivas.

Esto es consecuencia de los Corolarios I y VI. El Corolario I establece que Q_1 y Q_2 deben tener signos opuestos, luego Q_2/Q_1 es negativo, y por el Corolario VI tenemos para todo T_2 que

$$T_2 = T_1 \left(-\frac{Q_2}{Q_1} \right) \quad (5.14)$$

y entonces T_2 tiene el mismo signo³ que T_1 .

³ Ver más adelante la discusión acerca de temperaturas negativas.

La desigualdad de Clausius

El siguiente y muy importante Corolario depende de la Primera y la Segunda Ley:

Corolario VIII:

siempre que un sistema realiza una transformación cíclica, la integral de dQ/T a lo largo del ciclo es negativa o a lo sumo nula, es decir:

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0$$

Este resultado se suele llamar *desigualdad de Clausius*. Aquí estamos considerando un sistema cualquiera S que efectúa un ciclo completo. Suponemos que durante el ciclo S intercambia calor con un conjunto de n fuentes que tienen temperaturas termodinámicas T_1, T_2, \dots, T_n ; la cantidad de calor absorbida por S desde la fuente T_i es Q_i . Vamos a mostrar que entonces se cumple que

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0 \tag{5.15}$$

y luego pasaremos al límite $n \rightarrow \infty$ para transformar la sumatoria en una integral y así completar la demostración. Puesto que los argumentos que permiten demostrar este Corolario pueden resultar difíciles de seguir, comenzaremos por el caso $n = 2$ en que S absorbe una cantidad de calor Q_1 desde la fuente a T_1 y cede una cantidad Q_2 a la fuente a T_2 . Queremos mostrar que

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0 \tag{5.16}$$

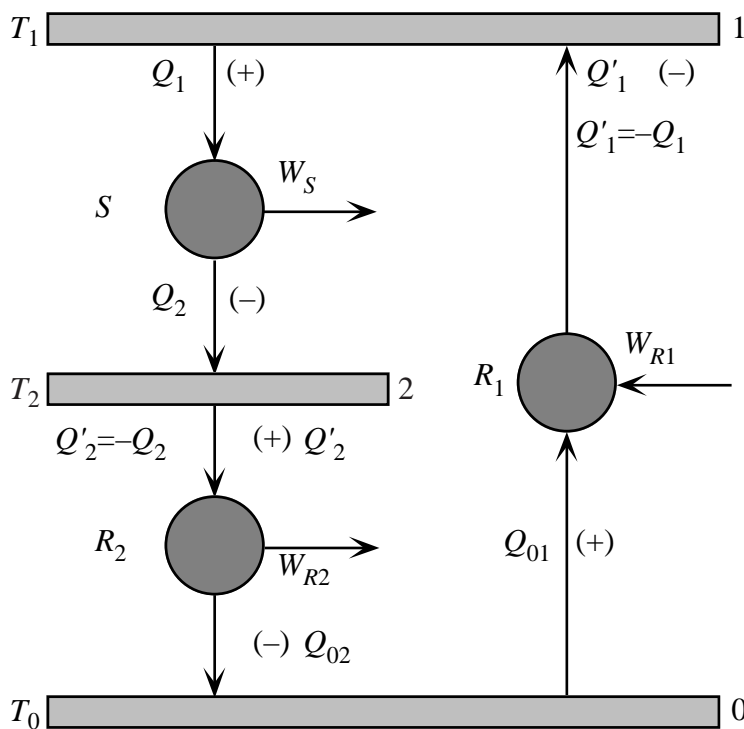


Fig. 5.8. Motores auxiliares dispuestos para demostrar la desigualdad de Clausius.

Con este fin introducimos una tercera fuente T_0 tal que $T_0 < T_1, T_2$, y dos motores reversibles R_1 y R_2 que operan entre T_1 y T_0 el primero y entre T_2 y T_0 el segundo. El motor reversible R_1 opera a la inversa de manera de devolver una cantidad de calor $Q'_1 = -Q_1$ a la fuente a T_1 , y el motor reversible R_2 absorbe una cantidad de calor $Q'_2 = -Q_2$ de la fuente a T_2 (ver la Fig. 5.8).

En consecuencia, todo el dispositivo formado por S, R_1, R_2 y las fuentes a T_1 y T_2 funciona como un único motor cíclico que produce trabajo mientras extrae una

cantidad de calor $Q_{01} + Q_{02}$ de la fuente a T_0 . Luego por la Segunda Ley debemos tener

$$W_{R1} + W_{R2} + W_S \leq 0 \tag{5.17}$$

Por la Primera Ley el trabajo neto realizado debe ser igual a la cantidad neta de calor absorbida por el sistema compuesto, luego

$$Q_{01} + Q_{02} \leq 0 \quad (5.18)$$

Ahora, del Corolario VI se desprende que

$$Q_{01} = -\frac{T_0}{T_1} Q'_1 = \frac{T_0}{T_1} Q_1 \quad (5.19)$$

y

$$Q_{02} = -\frac{T_0}{T_2} Q'_2 = \frac{T_0}{T_2} Q_2 \quad (5.20)$$

Sustituyendo estos valores en la ec. (5.18) y quitando el factor común T_0 ($T_0 > 0$ por el Corolario VII) obtenemos el resultado (5.16) buscado.

En el caso más general en que el sistema intercambia calor con n fuentes T_i , tenemos que introducir n motores reversibles R_i y una fuente cuya temperatura T_0 es inferior a la de las demás n fuentes. El i -ésimo motor reversible opera entre las fuentes a T_i y T_0 , absorbiendo una cantidad de calor $Q'_i = -Q_i$ de la fuente a T_i y una cantidad Q_{0i} la fuente a T_0 . De esta forma la cantidad neta de calor que intercambia la fuente a T_i es nula. En consecuencia el conjunto formado por S , los n motores reversibles R_i y las n fuentes T_i constituye un dispositivo cíclico que intercambia calor únicamente con la fuente a T_0 . La Segunda Ley requiere que el trabajo total realizado por dicho dispositivo sea negativo o a lo sumo nulo y por lo tanto debe ser:

$$W_S + \sum_{i=1}^n W_{Ri} \leq 0 \quad (5.21)$$

De acuerdo con la Primera Ley, este trabajo debe ser igual a la cantidad neta de calor intercambiada con la fuente a T_0 , y por lo tanto se debe cumplir que

$$\sum_{i=1}^n Q_{0i} \leq 0 \quad (5.22)$$

Además, por el Corolario VI se tiene que

$$Q_{0i} = -Q'_i \frac{T_0}{T_i} = Q_i \frac{T_0}{T_i} \quad (5.23)$$

puesto que $Q'_i = -Q_i$. Entonces, sustituyendo en la ec. (5.22) y quitando el factor común T_0 obtenemos

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0 \quad (5.24)$$

Por último pasamos al límite en que S intercambia calor con una distribución continua de fuentes y entonces la ec. (5.24) se convierte en

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0 \quad (5.25)$$

La entropía

La desigualdad de Clausius es un resultado de enorme importancia puesto que permite definir una nueva función de estado: la *entropía*. Para ello mostraremos primero el siguiente Corolario:

Corolario IX:

cuando un sistema evoluciona según un ciclo reversible, se cumple que:

$$\oint \frac{dQ_R}{T} = 0$$

En efecto, para todo ciclo se cumple la desigualdad de Clausius, luego tendremos

$$\oint \frac{dQ_R}{T} \leq 0 \quad (5.26)$$

Pero como nuestro ciclo es reversible, lo podemos realizar en sentido opuesto y entonces el signo de dQ_R se invierte. Para este ciclo invertido la desigualdad de Clausius requiere

$$\oint \frac{(-dQ_R)}{T} \leq 0 \quad (5.27)$$

o sea

$$\oint \frac{dQ_R}{T} \geq 0 \quad (5.28)$$

La única manera de poder satisfacer simultáneamente las desigualdades (5.26) y (5.28) es entonces que se cumpla

$$\oint \frac{dQ_R}{T} = 0 \quad (5.29)$$

como queríamos demostrar.

Es importante observar que en la desigualdad de Clausius (ec. (5.25)), T es la temperatura de la fuente (o fuentes) con que el sistema intercambia calor, y *puede o no ser igual a la temperatura del sistema*. En cambio, en la ec. (5.29), T es la temperatura *tanto de las fuentes como del sistema*, pues un intercambio de calor entre dos sistemas es reversible si, y sólo si sus temperaturas son iguales.

Al estudiar la Primera Ley, vimos que la pudimos expresar en forma matemática utilizando la noción de energía interna, E , que por ser una función de estado tiene la propiedad de que sus variaciones no dependen del proceso seguido para pasar de un estado a otro. Del mismo modo para expresar la Segunda Ley en forma matemática introducimos una función de estado, la *entropía*, definida en forma diferencial por:

$$dS = \frac{dQ_R}{T} \quad (5.30)$$

donde el subíndice R indica que el intercambio de calor debe ser reversible. Vamos a mostrar que la entropía así definida es efectivamente una función de estado.

Del Corolario IX tenemos que para cualquier transformación cíclica

$$\oint dS = \oint \frac{dQ_R}{T} = 0 \quad (5.31)$$

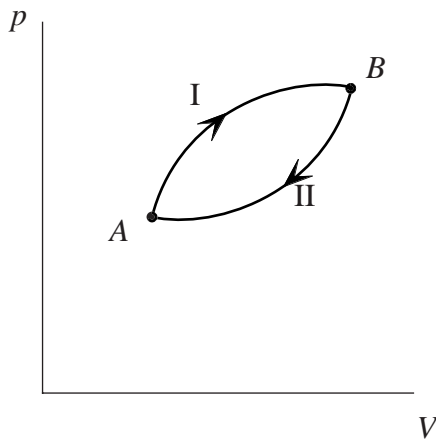


Fig. 5.9. Dos procesos reversibles que conectan a los estados A y B .

Vamos a mostrar ahora que esto implica que S es una función de estado. Para eso consideremos dos estados cualesquiera A y B de un sistema arbitrario y realicemos una transformación cíclica reversible, consistente en ir de A a B por el camino reversible I y regresar a A por otro camino reversible II (Fig. 5.9). Tenemos entonces que

$$\oint_{I+II} dS = \int_A^B dS + \int_B^A dS = \int_A^B dS - \int_A^B dS = 0 \quad (5.32)$$

En esta expresión los subíndices I y II de las integrales indican el camino sobre el cual se deben calcular. La última igualdad implica que

$$\int_A^B dS = \int_A^B dS \quad (5.33)$$

Puesto que los caminos I y II se eligieron arbitrariamente (con la única restricción de ser reversibles) esto significa que la integral de dS entre *cualquier par de estados* es independiente del camino (reversible) elegido, y su valor depende solamente de los estados inicial y final. Podemos entonces omitir la indicación del camino en las integrales y escribir

$$\int_A^B \frac{dQ_R}{T} = \int_A^B dS = S(B) - S(A) \quad (5.34)$$

donde $S(B)$ y $S(A)$ son la entropía del sistema cuando éste se encuentra en los estados B y A , respectivamente. La cantidad dS es entonces un diferencial total exacto, y las ecuaciones siguientes se pueden tomar como el enunciado matemático de la Segunda Ley:

$$dS \equiv \frac{dQ_R}{T} \quad , \quad \oint dS = 0 \quad (5.35)$$

Obsérvese que este enunciado define solamente *diferencias* de entropía, así como el enunciado matemático de la Primera Ley definía solamente *diferencias* de energía. En consecuencia la Segunda Ley permite definir la entropía a menos de una constante aditiva. Para la mayor parte de la Termodinámica esto es suficiente. Sin embargo, veremos más adelante que en ciertos casos es necesario eliminar esta ambigüedad de la definición de la entropía. Para eso es necesario introducir un nuevo postulado que recibe el nombre de *Tercera Ley* de la Termodinámica (también

llamado *Principio de Nernst*, en honor de quien lo introdujo en 1906 en base a consideraciones de Mecánica Estadística). Eso se hará en el Capítulo 14.

La definición anterior supone implícitamente que todos los estados de un sistema se pueden conectar mediante transformaciones reversibles, así como la definición de la Primera Ley suponía que todo par de estados se puede conectar mediante proceso adiabáticos. Si se encontraran sistemas en los que estas suposiciones no se verificaran, no por eso quedarían demolidas las leyes de la Termodinámica, pero tales sistemas no se podrían estudiar con los métodos de la Termodinámica Clásica: esos sistemas se encontrarían, simplemente, fuera de la Termodinámica.

Hemos logrado ahora lo que queríamos, es decir definir la función de estado entropía. Como mencionamos al comienzo de este Capítulo, esa función nos permite tratar problemas en forma analítica sin necesidad de recurrir a motores hipotéticos como hicimos hasta ahora. En el próximo capítulo estudiaremos la importancia de la función entropía y algunas de sus propiedades.

Ejemplos de ciclos reversibles

En todas las demostraciones que involucraron motores térmicos que consideramos hasta ahora, nos hemos referido a ciclos reversibles, pero sin especificar ningún tipo de ciclo reversible en particular. Conviene ahora presentar un par de ejemplos concretos de ciclos reversibles, entre los muchos que se conocen.

Ciclo de Carnot

Este ciclo fue usado por primera vez por Carnot como “ayuda para el pensamiento” en sus análisis. Consiste de los cuatro procesos siguientes (ver Fig. 5.10):

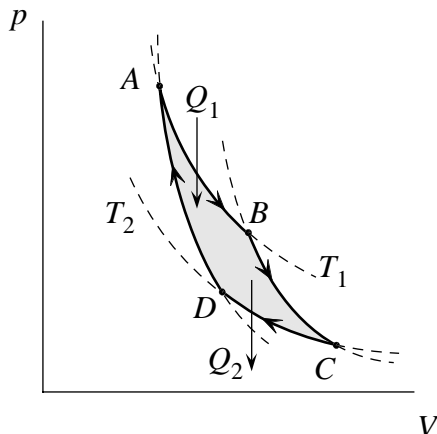


Fig. 5.10. Ciclo de Carnot.

- una expansión isotérmica desde V_A a V_B ,
- una expansión adiabática desde V_B a V_C ,
- una compresión isotérmica desde V_C a V_D y
- una compresión adiabática desde V_D a V_A .

Por supuesto el ciclo se puede comenzar (y terminar) en un punto cualquiera, y se puede llevar a cabo en ambos sentidos. Si el sentido es como se indica en la figura, el motor entrega trabajo, absorbe una cantidad de calor Q_1 a la temperatura T_1 y devuelve una cantidad de calor Q_2 a la temperatura T_2 . La cantidad de trabajo que aparece en el ambiente es igual a $Q_1 + Q_2$ por la Primera Ley.

Ciclo de Stirling

Este ciclo también consta de cuatro diferentes procesos reversibles como el ciclo de Carnot. Dos de los procesos son isotérmicos, pero las adiabáticas del ciclo de Carnot se reemplazan por dos procesos realizados con la ayuda de un *regenerador*. Esos procesos se han indicado en la Fig. 5.11 como *isocoras* (curvas de volumen constante), que es lo que son si la sustancia que realiza el ciclo es un gas ideal. A lo largo de las isotermas AB y CD el motor intercambia cantidades de calor Q_1 a la temperatura T_1 y Q_2 a la temperatura T_2 . A lo largo del camino BC el motor pasa por una serie de temperaturas intermedias al entrar en contacto con un conjunto de fuentes térmicas que *no* intercambian energía con el exterior. Dichas fuentes constituyen el regenerador. Por consiguiente, durante la etapa BC la sustancia que realiza el ciclo se enfría al entrar en con-

tacto sucesivamente con partes del regenerador que tienen temperaturas que varían de T_1 a T_2 . A lo largo del camino DA la sustancia de trabajo se calienta al entrar en contacto con las mismas partes del regenerador, pero en el orden inverso. Por lo tanto cuando se completa el ciclo el regenerador queda exactamente en el mismo estado en que se encontraba al comienzo y por consiguiente se lo debe considerar como *parte del motor* y no como un conjunto de fuentes externas.

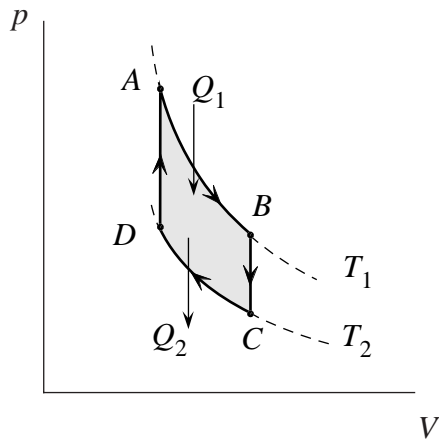


Fig. 5.11. Ciclo de Stirling.

Para que el ciclo de Stirling sea reversible con sólo dos fuentes, los procesos no isotérmicos deben ser de tal naturaleza que la sustancia que trabaja en el motor tenga el mismo calor específico, a la misma temperatura, en la parte refrigerante del ciclo (BC) que en la parte en que se está calentando (DA). Si se usa un fluido real en lugar de un gas ideal puede haber problemas prácticos para construir el motor, pero no son cuestiones de principio y por lo tanto no nos vamos a ocupar de ellas. Basta decir que se pueden encontrar *siempre* dos transformaciones que permitan conectar los dos procesos isotérmicos del ciclo, sin intercambiar una cantidad neta de calor con el regenerador durante el ciclo completo, y también de modo que el flujo

de calor entre el regenerador y la sustancia que evoluciona sea reversible.

Del punto de vista práctico muchas veces se prefiere el ciclo de Stirling antes que el de Carnot, pues produce más trabajo por ciclo para la misma carrera del pistón (o sea para igual variación máxima de volumen a lo largo de todo el ciclo). Por ejemplo el licuefactor de gases Philips, de reconocida eficacia, emplea el ciclo de Stirling (el fluido que evoluciona es gas helio).

Aunque las diferentes clases de ciclos interesan para la ingeniería, para nuestros fines la única característica importante de los mismos es su reversibilidad.

6. ENTROPÍA

Antes de desarrollar técnicas analíticas para aplicar las leyes de la Termodinámica a sistemas físicos y químicos de interés vamos a estudiar algunas de las propiedades de la entropía, para familiarizarnos con ese concepto. Esto no fue necesario para el caso de la energía interna gracias a su analogía con la energía mecánica. Para dar una interpretación mecánica de la entropía es necesario introducir nociones de Mecánica Estadística; eso se verá más adelante y mostraremos que la entropía se relaciona con las ideas de orden y de probabilidad de los estados a nivel microscópico. Pero por ahora procuraremos adquirir más familiaridad con la entropía sin introducir modelos mecánicos.

Ecuación diferencial de la entropía

Para un proceso reversible, la Primera Ley se escribe en la forma

$$dE = dQ_R - dW_R \quad (6.1)$$

Si usamos $dQ_R = TdS$ y resolvemos para dS obtenemos

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{1}{T} dW_R \quad (6.2)$$

La expresión del trabajo infinitesimal dW_R tiene diferente forma según cual sea el sistema que estamos considerando (gaseoso, químico, eléctrico, magnético, etc.). Para ser concretos, si el sistema puede trabajar expandiéndose contra una presión exterior (como un gas en un cilindro dotado de un pistón), entonces

$$dW_R = p dV \quad (6.3)$$

Aquí p es la presión del sistema ya que en un proceso reversible la presión interna debe ser igual a la presión externa: $p = p_e$. Por lo tanto, para un tal sistema la ecuación diferencial de la entropía es:

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{p}{T} dV \quad (6.4)$$

Esta es una ecuación fundamental que contiene ambas leyes de la Termodinámica, y permite calcular los cambios de entropía para variaciones dadas de la energía interna y el volumen. Es fundamental, porque si se conoce la entropía como función de E y V , entonces todas las demás propiedades termodinámicas se pueden calcular por diferenciación a partir de $S(E, V)$, sin que aparezcan constantes de integración indeterminadas. Las funciones que tienen esta propiedad, como S y otras que veremos en el Capítulo 7, se denominan *funciones características*. En el caso de la ec. (6.4), una de las variables independientes, la energía interna, no es una variable conveniente para especificar el estado del sistema puesto que es difícil de medir. En el próximo capítulo mostraremos como se pueden transformar las funciones características para que dependan de variables independientes más cómodas de usar.

Es importante observar que todos los diferenciales en la ec. (6.4) son diferenciales *exactos*, pues son diferenciales de funciones de estado. Esto no ocurre con el enunciado (6.1) de la Primera

Ley, en el cual figura dQ_R que no es el diferencial de una función de estado. El hecho que los diferenciales que figuran en la ec. (6.4) sean exactos es lo que permite usar poderosas técnicas matemáticas para resolver problemas, en lugar de esquemas engorrosos basados en hipotéticos motores cíclicos.

Aditividad de la entropía para sistemas compuestos

Si un sistema está compuesto por un cierto número de partes, ocurre muchas veces (aunque no siempre) que la entropía del sistema es igual a la suma de las entropías de sus partes. La entropía es aditiva cuando la energía interna es aditiva y cuando el trabajo total involucrado en una transformación del sistema es igual a la suma de los trabajos correspondientes a cada una de sus partes individualmente. Esto no ocurre, por ejemplo, si la energía depende de la extensión de las superficies de las partes del sistema. Por lo tanto, si queremos estudiar la termodinámica de fenómenos de superficie, no debemos dar por cierta la aditividad ni de la energía ni de la entropía. A veces, esta dificultad se puede eludir considerando las superficies como fases separadas.

Determinación experimental de la entropía

La misma definición de la entropía sugiere algunos métodos sencillos para medir sus variaciones. Recordemos que solo podemos medir *variaciones* de entropía y que (al menos por ahora) no tiene sentido hablar del valor absoluto de la entropía. La situación es completamente análoga a la de la energía, y al igual de lo que ocurre con la energía, vamos a referir las variaciones de entropía a algún estado patrón al cual le asignaremos arbitrariamente un valor numérico conveniente (generalmente cero). Dicho esto, vamos a presentar algunos métodos para determinar variaciones de entropía.

Medidas de la capacidad calorífica

Si se calienta reversiblemente un sistema desde T a $T + dT$, la capacidad calorífica a lo largo de ese camino particular es

$$C \equiv \frac{dQ_R}{dT} = T \frac{dS}{dT} \quad (6.5)$$

La variación de entropía desde un estado 1 a un estado 2 se puede calcular por integración, si se conoce C :

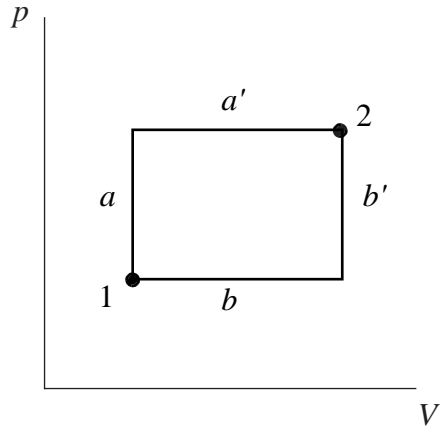
$$\Delta S = \int_1^2 \frac{C}{T} dT \quad (6.6)$$

Puesto que la entropía es una función de estado, esta integral es independiente del camino, pese a que la capacidad calorífica C depende del camino. Es la presencia del factor $1/T$ lo que hace que la integral en (6.6) sea independiente del camino. La integral

$$Q = \int_1^2 C dT \quad (6.7)$$

depende, por supuesto, del camino. Por este motivo, el factor $1/T$ se denomina “factor integrante” para el calor.

En general se consideran procesos a volumen constante o a presión constante, puesto que resultan más fáciles de realizar en el laboratorio y porque usualmente dos estados arbitrarios se pueden conectar mediante una combinación de estos procesos. Por ejemplo, en la Fig. 6.1, los estados 1 y 2 se pueden conectar tanto por el camino aa' como por el camino bb' , que son ambos combinaciones de procesos a presión constante y a volumen constante. La variación de entropía calculada a lo largo de uno u otro de esos caminos es la misma. Para procesos a volumen constante (subíndice V) y a presión constante (subíndice p) se tiene:



$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V, \quad C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \quad (6.8)$$

de forma que

$$\Delta S_V = \int \frac{C_V}{T} dT = \int C_V d(\ln T) \quad (6.9)$$

y

$$\Delta S_p = \int \frac{C_p}{T} dT = \int C_p d(\ln T) \quad (6.10)$$

Fig. 6.1. Un cambio de estado efectuado mediante combinaciones de procesos a presión constante y a volumen constante.

Notar que las integrales en (6.9) y (6.10) corresponden a diferentes cambios de estado.

Calores latentes de transición o de reacción

Si se lleva a cabo en forma reversible e isoterma una transición de fase o una reacción química, de la definición de entropía resulta que

$$\Delta S = \frac{Q_R}{T} \quad (6.11)$$

En particular, para procesos a volumen constante o a presión constante resulta

$$\Delta S = \frac{Q_{RV}}{T} = \frac{\Delta E}{T} \quad (V = \text{cte.}) \quad (6.12)$$

y

$$\Delta S = \frac{Q_{Rp}}{T} \quad (p = \text{cte.}) \quad (6.13)$$

Luego, si medimos la temperatura termodinámica y la cantidad de calor que entra o sale de un sistema mientras se produce un cambio de fase o una reacción química en forma isotérmica, podemos calcular la variación de entropía para el cambio de estado.

Procesos adiabáticos reversibles

De la definición de entropía resulta que en un proceso adiabático reversible no hay variación de entropía, es decir $\Delta S = 0$.

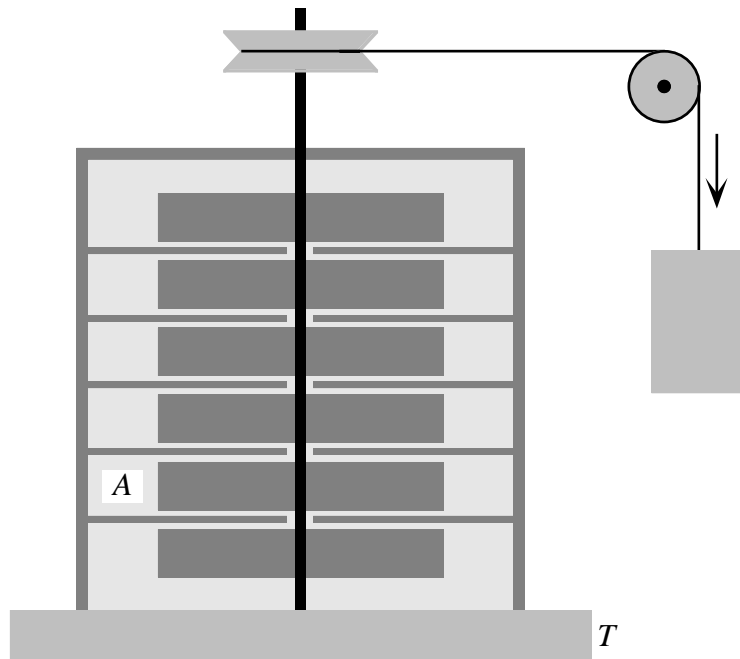
La lista que hemos dado no es exhaustiva y en los próximos capítulos obtendremos otras relaciones que permiten deducir variaciones de entropía a partir de datos experimentales.

Otras propiedades de la entropía

Hasta ahora nos hemos ocupado principalmente de las propiedades de la entropía en cuanto función de estado. Veremos ahora otras de sus propiedades.

No conservación de la entropía

A diferencia de la energía, la entropía no se conserva, a pesar de ser también una función de estado. En Mecánica se suele designar sistema conservativo aquél en el cual la cantidad de trabajo necesaria para desplazar un cuerpo de una posición a otra es independiente del camino. La analogía con la Mecánica puede llevar a pensar que todas las funciones de estado se conservan, cosa que no es cierta. Que la energía interna sea una función de estado que se conserva, mientras que la entropía no se conserva, nos enseña que la analogía entre sistemas mecánicos y sistemas termodinámicos no es completa. Ya dijimos antes que para apreciar mejor los alcances de dicha analogía hace falta recurrir a los métodos de la Mecánica Estadística.



Para ilustrar la no conservación de la entropía podemos considerar el aparato de paletas de Joule, que ya mencionamos cuando tratamos la Primera Ley. Este aparato es un ejemplo de “generador de entropía”. El experimento se puede hacer como se indica en la Fig. 6.2. El fluido *A* que está siendo agitado en el recipiente se puede mantener a una temperatura constante *T* al estar en contacto con una fuente térmica a través de una pared diatérmica. A medida que giran las paletas la temperatura del fluido se mantiene constante debido a que fluye calor desde el fluido a la fuente térmica. Este flujo es reversible pues en todo instante hay sólo una diferencia infinitesimal de temperatura entre el fluido y la fuente. La variación de entropía de la fuente térmica es:

Fig. 6.2. El aparato de Joule como generador de entropía.

$$\Delta S = \int \frac{dQ_R}{T} = \frac{Q_R}{T} \quad (6.14)$$

Esta es también la variación total de entropía del sistema compuesto constituido por el fluido más la fuente térmica, puesto que el estado del fluido *A* no ha cambiado al final del proceso. Además $\Delta E_A = 0$ de modo que $Q_R = W$, y el aumento total de entropía es

$$\Delta S = \frac{W}{T} \quad (6.15)$$

Luego la realización continua de trabajo sobre el sistema genera continuamente entropía. Obsérvese que la entropía del sistema de pesas que mueve a las paletas no cambia durante el proceso, y que la entropía generada no ha salido “de la nada”, se creó debido a la desaparición de trabajo en el ambiente.

Se podría pensar que para que aumente la entropía de un sistema es necesario que éste interactúe con el ambiente (como en el caso que acabamos de ver). Esto no es cierto: la entropía de un sistema aislado puede también crecer. En realidad pronto veremos que no puede nunca *decrecer*. Un ejemplo puede ayudar a comprender esta cuestión.

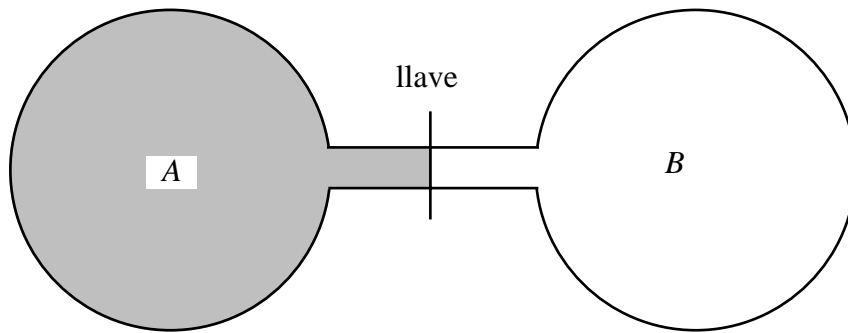


Fig. 6.3. Experimento de Joule sobre la expansión libre de un gas.

Consideremos el experimento de Joule sobre la expansión libre de un gas, ilustrado en la Fig. 6.3.

Inicialmente se tiene un gas en equilibrio en el

bulbo *A*, mientras que en el bulbo *B* se hizo el vacío. Se abre entonces la llave para permitir que el gas se expanda hasta llenar *B* y se deja que el sistema alcance el equilibrio. Todo el dispositivo está rodeado por una pared adiabática (para simplificar se puede pensar que la pared adiabática está constituida por los bulbos mismos, en cuyo caso el sistema es simplemente el gas. No se puede calcular la entropía *durante* el curso de la expansión puesto que el sistema no está en equilibrio y en consecuencia la entropía no está definida, salvo al comienzo y al final del proceso. Sabemos que la energía interna del sistema no varía, puesto que no se intercambia con el ambiente ni calor ni trabajo. Para calcular la variación de entropía entre los estados inicial y final de equilibrio debemos imaginar que esos estados se puedan conectar mediante algún proceso reversible, de manera que se cumpla la relación $dS = dQ_R / T$. Este proceso reversible lo podemos elegir a nuestro antojo de la forma más conveniente a los fines del cálculo. Elegiremos entonces una expansión reversible con la condición de que la energía interna se mantenga constante durante toda la expansión. Igualmente se podría haber elegido cualquier otro camino reversible, siempre y cuando sus estados inicial y final coincidan con los que se observan en la expansión irreversible. Para nuestro proceso reversible podemos usar la ec. (6.4) que, poniendo $dE = 0$, se reduce a

$$dS = \frac{P}{T} dV \quad , \quad (E = \text{cte.}) \quad (6.16)$$

La (6.16) se puede integrar formalmente y se obtiene

$$\Delta S = \int_{V_1}^{V_2} \frac{P}{T} dV > 0 \quad (6.17)$$

Puesto que todas las cantidades del integrando son positivas, y $V_2 > V_1$ resulta que $\Delta S > 0$, es decir que la entropía aumenta. Para calcular el valor numérico de ΔS nos hace falta conocer la ecuación de estado del gas, pero esta información proviene de afuera de la Termodinámica. Lo esencial aquí es que la entropía de un sistema aislado puede crecer, y que dicho resultado sí proviene de la Termodinámica pura.

Variaciones de entropía en procesos irreversibles

Los dos ejemplos precedentes muestran que la entropía no se conserva. En ambos casos se trató de procesos irreversibles. Esta relación entre aumento de entropía y procesos irreversibles no es casual, sino que surge de un Teorema general que establece que *la variación total de entropía es positiva en todos los procesos irreversibles*. Este Teorema es consecuencia directa de la desigualdad de Clausius (Corolario VIII del Capítulo 5):

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0 \quad (6.18)$$

Efectivamente, consideremos un cambio de estado *cualquiera* del estado 1 al estado 2, y luego realicemos un cambio *reversible* que devuelve el sistema al estado 1. De la ec. (6.18) obtenemos:

$$\int_1^2 \frac{dQ}{T} + \int_2^1 \frac{dQ_R}{T} \leq 0 \quad (6.19)$$

Pero para un proceso reversible

$$\int_2^1 \frac{dQ_R}{T} = - \int_1^2 \frac{dQ_R}{T} \quad (6.20)$$

y en consecuencia, usando la definición de entropía:

$$\Delta S \geq \int_1^2 \frac{dQ}{T} \quad (6.21)$$

Para variaciones infinitesimales de estado, la (6.21) se puede escribir como

$$dS \geq \frac{dQ}{T} \quad (6.22)$$

donde el signo \geq vale solamente para procesos reversibles, como vimos en el Capítulo 5. Recordamos nuevamente que en las ecs. (6.21) y (6.22) T es la temperatura de la fuente y *no* la temperatura del sistema. Durante un proceso irreversible, la temperatura del sistema ni siquiera está definida.

Variaciones de entropía de un sistema aislado

Un sistema aislado no intercambia ni trabajo ni calor con el ambiente. Poniendo entonces $dQ = 0$ en la ec. (6.22) obtenemos

$$dS \geq 0 \quad (\text{Sistema aislado}) \quad (6.23)$$

Esto significa que *la entropía de un sistema aislado no puede nunca decrecer*. El experimento de expansión libre de Joule es un ejemplo concreto de este hecho. Pero la desigualdad (6.23) es un resultado completamente general. El interés de este resultado es que podemos siempre considerar un sistema como aislado, si definimos adecuadamente sus límites y los colocamos lo suficientemente lejos como para que a través de ellos no fluya calor. Las “vecindades” del sistema original quedan ahora incluidas como parte del sistema aislado. El resultado (6.23) se puede también usar para averiguar si ciertos procesos son posibles o no. *Un proceso que requiere una disminución neta de la entropía (de un sistema aislado) es imposible*. En consecuencia, para un sistema aislado podemos calcular el valor de ΔS para todos los procesos y descartar como imposibles aquellos para los cuales $dS < 0$.

Criterio entrópico para el equilibrio

La imposibilidad de procesos en los cuales la entropía de un sistema aislado disminuye se puede usar como criterio de equilibrio. En efecto, sea un sistema aislado que se encuentra en un determinado estado, y calculemos la variación de entropía para *todos* los procesos imaginables para los cuales E se mantiene constante. Si para todos ellos resulta que $\Delta S < 0$, se concluye que no es posible ningún proceso, y por consiguiente nuestro sistema está en equilibrio. En otras palabras: la entropía es máxima en un estado de equilibrio. Este principio maximal se puede usar para deducir muchos resultados de interés acerca del equilibrio de sistemas, como por ejemplo la famosa Regla de las Fases de Gibbs. Volveremos sobre este tema en el Capítulo 8.

Muchas veces este principio maximal no es de fácil de aplicar, puesto que en la práctica no es cómodo usar E como variable independiente. Afortunadamente, veremos en el Capítulo 7 que se pueden definir otras funciones de estado para las cuales las variables independientes naturales son p , V o T , y en el Capítulo 8 mostraremos que el principio maximal de la entropía es equivalente a principios minimales para esas nuevas funciones. Esos principios minimales son más cómodos de emplear que el principio maximal de la entropía.

Ejemplos de variaciones de entropía en procesos irreversibles

Para ilustrar los resultados anteriores calcularemos las variaciones de entropía para algunos procesos irreversibles típicos. Primero estudiaremos un sistema (designado con el subcripto s) que sufre un cambio de estado irreversible de modo tal que la entropía de su vecindad (subcripto a) no varía. Luego produciremos el mismo cambio de estado, pero mediante un proceso reversible. La variación de entropía del sistema es la misma en ambos casos porque la entropía es una función de estado, pero la variación de entropía del ambiente es diferente. Si consideramos que el sistema junto con sus alrededores forman un sistema aislado, veremos que para este sistema compuesto, $\Delta S > 0$ para el proceso irreversible, mientras que $\Delta S = 0$ para el proceso reversible.

Expansión libre de Joule

En la expansión libre de Joule hay un cambio de la entropía del gas dado por la ec. (6.17). En la expansión libre *irreversible*, la variación de entropía del ambiente es nula. La variación total de entropía del sistema compuesto $s + a$ (el gas más el ambiente que lo rodea) es por lo tanto

$$\Delta S_{s+a} = \Delta S_s + \Delta S_a = \int_{V_1}^{V_2} \frac{p}{T} dV + 0 > 0 \quad (6.24)$$

En el proceso reversible, la variación de entropía del gas sigue siendo la misma, pero la entropía del ambiente cambia en

$$\Delta S_a = - \int_1^2 \frac{dQ_R}{T} \quad (6.25)$$

donde dQ_R es el calor que fluye desde el ambiente al sistema. Para averiguar el valor de dQ_R observamos que durante la expansión la energía interna del gas no varía, es decir $dE = 0$, luego $dQ_R = dW_R = pdV$ y por lo tanto

$$\Delta S_a = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{p}{T} dV \quad (6.26)$$

Luego la variación total de entropía para el proceso reversible es

$$\Delta S_{s+a} = \Delta S_s + \Delta S_a = \Delta S_a = \int_{V_1}^{V_2} \frac{p}{T} dV - \int_{V_1}^{V_2} \frac{p}{T} dV = 0 \quad (6.27)$$

Se debe notar que aunque las variaciones de entropía del gas y del ambiente no son nulas, la variación del sistema conjunto (gas + ambiente) es nula.

Agitación adiabática (experimento de Joule)

Ya mencionamos el dispositivo de paletas de Joule para mostrar que la entropía se puede generar. Vamos a calcular ahora cuánto varía la entropía del agua (s) cuando se cambia su estado mediante una agitación adiabática. Esto puede servir, de paso, para familiarizarnos con el “tamaño” de las unidades de entropía (calorías/grado o mejor, joules/grado). Supongamos que agitamos adiabáticamente 1 kg de agua a 14.5 °C hasta que su temperatura llega a 15.5 °C. Durante este proceso cambia la entropía del agua, pero no la del ambiente (el único cambio del ambiente es el descenso de las pesas). Para calcular la variación de entropía del agua vamos a suponer que producimos el mismo cambio de estado haciendo pasar calor en forma reversible desde el ambiente al agua. Resulta entonces

$$\Delta S_s = \int_1^2 \frac{dQ_R}{T} = \int_{T_1}^{T_2} C_p \frac{dT}{T} = C_p \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) \quad (6.28)$$

Introduciendo valores numéricos, y recordando que $c_p = 1 \text{ cal/gramo } ^\circ\text{K}$ y que $^\circ\text{K} = ^\circ\text{C} + 273.15$, resulta:

$$\Delta S_s = 3.47 \frac{\text{cal}}{^\circ\text{K}} \quad (6.29)$$

En el proceso reversible

$$\Delta S_a = \int_1^2 \left(\frac{-dQ_R}{T} \right) = -3.47 \frac{\text{cal}}{^\circ\text{K}} \quad (6.30)$$

Luego, en el proceso irreversible la variación total de entropía es

$$\Delta S_{s+a} = (3.47 + 0) \frac{\text{cal}}{^\circ\text{K}} = 3.47 \frac{\text{cal}}{^\circ\text{K}} \quad (6.31)$$

y para el proceso reversible resulta

$$\Delta S_{s+a} = (3.47 - 3.47) \frac{\text{cal}}{^\circ\text{K}} = 0 \quad (6.32)$$

Flujo de calor irreversible

Por último, consideremos dos cuerpos de gran tamaño a temperaturas T_1 y T_2 , respectivamente, con $T_1 > T_2$. El proceso irreversible consiste en dejar pasar una cantidad de calor Q del cuerpo 1 al cuerpo 2, poniéndolos en contacto a través de una pared diatérmica. Para simplificar los cálculos vamos a suponer que la temperatura de los cuerpos no cambia apreciablemente en este proceso. Esto se puede conseguir si los dos cuerpos son muy grandes y Q es pequeño, o también si los dos cuerpos consisten de fases en equilibrio, de manera que el flujo de una cantidad finita de calor no produzca variaciones de temperatura (por ejemplo el cuerpo 1 podría ser una mezcla en equilibrio de vapor de agua y agua en ebullición, y el cuerpo 2 una mezcla en equilibrio de agua y hielo). Para calcular la variación de entropía del sistema tenemos que imaginar un proceso reversible que produzca el mismo cambio de estado. Podemos lograrlo si colocamos en las vecindades de los cuerpos una fuente térmica A de temperatura T_1 y otra fuente B de temperatura T_2 y ponemos en contacto térmico la fuente A con el cuerpo 1 al que le extraemos una cantidad de calor Q en forma reversible, análogamente ponemos en contacto térmico la fuente B con el cuerpo 2 y le suministramos en forma reversible esa misma cantidad de calor Q . La variación de entropía del sistema constituido por los dos cuerpos es entonces

$$\Delta S_{1+2} = -\frac{Q}{T_1} + \frac{Q}{T_2} \quad (6.33)$$

y es positiva pues $T_1 > T_2$. La variación de entropía de las vecindades (las fuentes A y B) es

$$\Delta S_{A+B} = \frac{Q}{T_1} - \frac{Q}{T_2} \quad (6.34)$$

Resulta entonces nuevamente que en el proceso reversible tenemos $\Delta S_{1+2+A+B} = 0$. Sin embargo, en el proceso irreversible la variación de entropía del ambiente es nula, pero la del sistema sigue dada por la ec. (6.33) puesto que la entropía es una función de estado. Luego para el proceso irreversible

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{1+2} = -\frac{Q}{T_1} + \frac{Q}{T_2} > 0 \quad (6.35)$$

Este ejemplo también se puede usar para ilustrar la desigualdad $dS \geq dQ/T$ (ec. (6.22)), si imaginamos a cada uno de los cuerpos como a un sistema separado. La variación de entropía del cuerpo 1 es

$$\Delta S_1 = -\frac{Q}{T_1} \quad (6.36)$$

y la del cuerpo 2 es

$$\Delta S_2 = \frac{Q}{T_2} \quad (6.37)$$

En estas expresiones, la temperatura que figura en el denominador debe ser la de la fuente (*A* o *B*, respectivamente), aunque coincide con la del sistema, puesto que la variación de entropía se debe calcular para un proceso reversible. Esto significa que la temperatura de la fuente puede diferir a lo sumo en un infinitésimo de la temperatura del sistema. En el proceso irreversible, por lo contrario, cada sistema actúa como fuente *para el otro* sistema, de manera que la razón Q/T para el sistema 1 es

$$-\frac{Q}{T_2} \quad (6.38)$$

y para el sistema 2 es

$$\frac{Q}{T_1} \quad (6.39)$$

Comparando la ec (6.36) con (6.38) resulta

$$\Delta S_1 = -\frac{Q}{T_1} > -\frac{Q}{T_2} \quad (6.40)$$

puesto que $T_1 > T_2$. Análogamente, comparando la ec (6.37) con (6.39) se obtiene

$$\Delta S_2 = \frac{Q}{T_2} > \frac{Q}{T_1} \quad (6.41)$$

Vemos pues que la desigualdad fundamental (6.22) vale para cada sistema individualmente, como debe ser. Este ejemplo sirve también para subrayar que es *la temperatura de la fuente* la que se debe usar en el segundo miembro de la desigualdad, no la temperatura del sistema.

Las propiedades y usos de la entropía se irán aclarando a medida que avancemos, pero es importante recordar que si bien la entropía no tiene una analogía mecánica simple, muchas de sus características se pueden comprender sin recurrir a la Mecánica Estadística.

7. MÉTODOS ANALÍTICOS Y APLICACIONES

En los Capítulos precedentes evitamos referirnos a sistemas particulares, para subrayar que las leyes de la Termodinámica no dependen de las propiedades de los sistemas y los procesos a los que las aplicamos. Pero ese punto de vista necesariamente limita los ejemplos que se pueden presentar. Ahora que hemos casi completado la fundamentación de la Termodinámica, podemos desarrollar las aplicaciones de las dos Leyes y mostrar algunos ejemplos.

En este Capítulo vamos a introducir nuevas funciones termodinámicas y mostraremos el empleo de la técnica de la derivación cruzada. Las funciones que vamos a considerar son combinaciones de la energía interna con otras funciones de estado, y se eligen para facilitar el estudio de ciertas clases de problemas. Las técnicas de derivación cruzada permiten obtener fácilmente relaciones útiles entre las variables termodinámicas, como las relaciones de Maxwell. Estas relaciones son consecuencia de los postulados básicos de la Termodinámica y de que las funciones termodinámicas son variables de estado.

Expresión combinada de la Primera y Segunda Ley

Recordamos la expresión combinada de la Primera y Segunda Ley (ec. 6.4):

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{p}{T} dV \quad (7.1)$$

que podemos también escribir en la forma

$$dE = TdS - pdV \quad (7.2)$$

Estas ecuaciones valen para cualquier cambio de estado, sea o no reversible el proceso (pues no dependen de que se cumplan $dS = dQ_R/T$ y $pdV = dW$), porque la energía y la entropía son funciones de estado y sus valores no dependen del proceso mediante el cual se llegó a ese estado. Podemos entonces utilizar estas ecuaciones *sin preocuparnos* de la reversibilidad o no de los procesos, porque valen *siempre* con la única condición que los estados inicial y final estén bien definidos termodinámicamente, o sea sean estados de equilibrio. Por supuesto, las ecuaciones (7.1) y (7.2) se aplican únicamente cuando el trabajo es de compresión o de expansión. Veremos oportunamente como se deben modificar para incluir otros tipos de trabajo y daremos ejemplos.

Definición de nuevas funciones de estado

La Primera y Segunda Ley garantizan la existencia de dos funciones de estado: la energía y la entropía, que dependen del estado del sistema y no de cómo se llegó a él. Ésta es una propiedad de fundamental importancia y significa que para calcular la diferencia de energía interna (o de entropía) entre dos estados de un sistema podemos utilizar cualquier proceso reversible (físicamente factible) que se nos antoje y que facilite los cálculos, no importa cuán idealizado sea¹. La diferencia así calculada es la misma que se obtiene en cualquier otro proceso que conecte los mismos estados, por complicado que éste sea. Tal cosa no ocurre ni con el trabajo ni con el calor, que no son funciones de estado.

¹ Por ejemplo, la ec. (7.2) nos dice que dE se puede calcular considerando un proceso a V constante seguido de un proceso a S constante, o viceversa.

Las ecuaciones diferenciales (7.1) y (7.2) tienen como variables a E , S y V , mientras que p y T aparecen solamente en los coeficientes. No siempre estas variables son las más adecuadas para resolver problemas. En la mayoría de los casos las variables “naturales” involucran p , V ó T , puesto que estas magnitudes se controlan más fácilmente en un experimento y se pueden medir directamente. Es útil entonces definir nuevas variables de estado, cuyas ecuaciones diferenciales contengan variables más convenientes del punto de vista práctico. Buena parte de la Termodinámica consiste en la búsqueda de funciones de estado útiles.

La entalpía

La ecuación (7.2) para E tiene como una de las variables independientes el volumen, pero a veces es mejor tener como variable independiente la presión en lugar de V . Esto se logra definiendo una nueva función de estado H , llamada *entalpía*, del modo siguiente:

$$H \equiv E + pV \quad (7.3)$$

Puesto que E , p y V son funciones de estado, H también lo es. Para un proceso reversible, la Primera Ley se escribe $dE = dQ_R - pdV$. Si diferenciamos la (7.3) y reemplazamos dE por esta expresión resulta

$$dH = dQ_R + Vdp \quad (7.4)$$

Usando la Segunda Ley en la forma $dQ_R = TdS$ en (7.4) resulta

$$dH = TdS + Vdp \quad (7.5)$$

que es la ecuación diferencial para la entalpía.

La entalpía es útil en problemas que involucran cantidades de calor (por ejemplo calores de reacción o capacidades caloríficas) cuando la presión es una variable importante. El calor no es una magnitud fácil de manejar porque no es una función de estado, y entonces no tenemos la libertad de imaginar a nuestro antojo caminos idealizados para determinarlo. Conviene entonces relacionar las cantidades de calor que nos interesan con funciones de estado, porque las variaciones de funciones de estado sí se pueden calcular usando cualquier proceso idealizado que se nos ocurra. Por ejemplo, de la ec. (7.4) y de la definición de capacidad calorífica dada por la ec. (4.10) encontramos que la capacidad calorífica a presión constante es

$$C_p = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (7.6)$$

Puesto que C_p es la derivada de una función de estado, es también una función de estado.

Observando la (7.4) vemos que en un proceso a presión constante (*isobárico*) el segundo término del miembro derecho es nulo, e integrando obtenemos (el significado del subcripto p es obvio)

$$\Delta H = Q_p \quad (7.7)$$

Luego, para procesos isobáricos podemos estudiar los efectos caloríficos usando la entalpía.

Los procesos a volumen constante no son tan comunes en los experimentos como los procesos a presión constante, pero si estamos interesados en procesos a volumen constante (*isocóricos*), las ecuaciones análogas a (7.6) y (7.7) son:

$$C_V = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \quad (7.8)$$

y

$$\Delta E = Q_V \quad (7.9)$$

Vemos que la energía interna y la entalpía juegan roles similares en los procesos a volumen constante y a presión constante, respectivamente.

Como ejemplo del uso de la función entalpía vamos a considerar la relación entre C_p y C_V . Para ello diferenciamos la ec (7.3) para obtener

$$dH = dE + p dV + V dp \quad (7.10)$$

Ahora bien, para la mayoría de los fluidos simples basta especificar dos variables para determinar el estado del sistema (porque hay una ecuación de estado para la única especie presente). Si elegimos como variables independientes a V y T , podemos expresar dE en la forma

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T dV = C_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T dV \quad (7.11)$$

Sustituyendo esta expresión en la ec. (7.10) resulta

$$dH = C_V dT + V dp + \left[p + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \right] dV \quad (7.12)$$

Si ahora dividimos por dT y consideramos procesos a presión constante ($dp = 0$) obtenemos

$$C_p = C_V + \left[p + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (7.13)$$

Hasta aquí sólo usamos la Primera Ley. Veremos más adelante que si usamos también la Segunda Ley podemos avanzar más y expresar $(\partial E / \partial V)_T$ en términos de propiedades que se miden más fácilmente.

Sucede que para muchos gases $(\partial E / \partial V)_T$ es despreciable frente a p ; en ese caso la ec. (7.13) expresa la diferencia entre C_p y C_V en términos de cantidades que se pueden obtener a partir de la ecuación de estado. Luego, si medimos C_p y la ecuación de estado, no hace falta medir C_V , lo que es harto difícil de hacer para un gas.

La energía libre o función de Helmholtz

La *energía libre* (también llamada *función de Helmholtz*) es una función de estado que se utiliza en problemas en que T y V son las variables naturales. Se define como

$$F \equiv E - TS \quad (7.14)$$

Podemos escribir la expresión combinada de la Primera y Segunda Ley en términos de dF . Por definición:

$$dF = dE - TdS - SdT \quad (7.15)$$

y sustituyendo la expresión de dE (ec. (7.2)) encontramos

$$dF = -SdT - pdV \quad (7.16)$$

que muestra que las variables independientes explícitas de la función de Helmholtz son T y V . Esta función es especialmente útil para estudiar procesos a volumen constante o a temperatura constante. Para procesos isotérmicos $dF = -pdV$ de modo que la variación de la función de Helmholtz es igual al trabajo reversible. Por este motivo también se la llama *función trabajo* y en algunos textos se la designa con el símbolo A (del alemán “Arbeit”, que significa trabajo).

La función de Gibbs

La *función de Gibbs*² es una función de estado que se utiliza en problemas en que T y p son las variables naturales. Se define como

$$G \equiv E + pV - TS = H - TS \quad (7.17)$$

La ecuación diferencial para la función de Gibbs se deduce de manera análoga al caso de la función de Helmholtz y resulta

$$dG = -SdT + Vdp \quad (7.18)$$

Puesto que las variables independientes que figuran en la ec (7.18) son T y p , la función de Gibbs es de utilidad para estudiar procesos isotérmicos y/o isobáricos.

Potenciales termodinámicos o funciones características

Las cuatro funciones de estado $E(S,V)$, $F(T,V)$, $G(T,p)$ y $H(S,p)$ que definimos hasta ahora se denominan *potenciales termodinámicos* o también *funciones características* pues tienen la propiedad de que *si se las conoce en función de sus variables naturales, entonces todas las propiedades termodinámicas del sistema se pueden calcular por simple diferenciación*. Sin embargo, si conocemos un potencial como función de variables que no son sus variables naturales, *no podemos* obtener el resto de las propiedades termodinámicas por simple derivación: hace falta hacer integraciones, lo que introduce *constantes de integración desconocidas*. Para que E sea una función característica la tenemos que conocer como función de S y V , que son sus variables naturales. Lo mismo vale para F , G y H en relación con sus respectivas variables naturales.

Las definiciones que hemos dado pueden parecer algo arbitrarias, lo cual en cierta medida es verdad. Se han introducido y usado otras funciones³. Siempre y cuando las variables indepen-

² En homenaje a Josiah Willard Gibbs (1839-1903) cuyos trabajos sobre la teoría termodinámica transformaron la Físicoquímica de una ciencia empírica a una ciencia deductiva.

³ Ver por ejemplo H. B. Callen, *Termodinámica*, donde el tema se discute con amplitud.

dientes explícitas de la función correspondan a las variables naturales del sistema que estamos estudiando, esa función es conveniente para estudiar el sistema.

Hay un método general llamado *transformación de Legendre* que permite construir nuevas funciones de estado del tipo que se desee. Sea una función de estado $f = f(x, y)$ de dos variables de estado x, y , que satisface la relación

$$df = udx + vdy \quad (7.19)$$

donde u y v son también variables de estado. Supongamos que queremos modificar nuestra descripción del sistema, pasando a describirlo mediante una función $g = g(u, y)$ que satisface una relación similar a la (7.19) en términos de du y dy . La manera de hacerlo es definir

$$g = f - ux \quad (7.20)$$

y se verifica fácilmente que g satisface la relación

$$dg = -xdu + vdy \quad (7.21)$$

Volviendo a las funciones características $E(S, V)$, $H(S, p)$, $F(T, V)$ y $G(T, p)$, recordamos las cuatro correspondientes expresiones diferenciales de la Primera y Segunda Ley:

$$dE = TdS - pdV \quad (7.22)$$

$$dH = TdS + Vdp \quad (7.23)$$

$$dF = -SdT - pdV \quad (7.24)$$

$$dG = -SdT + Vdp \quad (7.25)$$

Observemos de paso, que cualquiera de las relaciones (7.22)-(7.25) se puede reordenar algebraicamente para obtener otras funciones características. Por caso, se puede siempre (en principio) resolver $E = E(S, V)$ para obtener, digamos, $S = S(E, V)$, de modo que S es la función característica para energía y volumen, así como E es la función característica para la entropía y el volumen.

Como ejemplo del uso de los potenciales termodinámicos, vamos a calcular las propiedades de un sistema suponiendo que se nos ha dado la función de Helmholtz $F(T, V)$.

Las propiedades que queremos encontrar son: la energía, la entropía, la presión, las capacidades caloríficas a presión y a volumen constante y las propiedades termomecánicas (compresibilidad y coeficientes de expansión térmica a presión y volumen constante), en términos únicamente de F y de sus derivadas respecto de T y V .

De la ecuación diferencial (7.24) para $F(T, V)$ obtenemos en seguida las expresiones para la presión y la entropía:

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T, \quad S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \quad (7.26)$$

Puesto que por definición $E = F + TS$, resulta

$$E = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \quad (7.27)$$

Si diferenciamos esta expresión respecto de T (a V constante) obtenemos C_V :

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_V$$

El cálculo de C_p es algo más complicado. Partimos del resultado (7.13) ya obtenido:

$$C_p = C_V + \left[p + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (7.28)$$

Aquí

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T - T \left[\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \right]_T \quad (7.29)$$

Resta calcular $(\partial V / \partial T)_p$ en términos de F y sus derivadas. Para llegar al resultado primero tenemos que encontrar una expresión de $(\partial V / \partial T)_p$ en la cual V y T sean las variables independientes en lugar de p y T . Esto se logra escribiendo la identidad

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T dV \quad (7.30)$$

Suponemos ahora que la presión se mantiene constante, esto es $dp = 0$ y resolvemos algebraicamente para $(\partial V / \partial T)_p$. Resulta:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = - \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V}{\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T} \quad (7.31)$$

Finalmente, sustituyendo (7.29) y (7.31) en (7.28) y usando la primera de las (7.26) obtenemos

$$C_p = T \left\{ \frac{\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \right]_V^2}{\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)} - \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_V \right\} \quad (7.32)$$

El *coeficiente de compresibilidad* K_T se define como

$$K_T \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad (7.33)$$

La (7.33) se evalúa invirtiendo la derivada y luego usando la expresión de p dada por la (7.26). El resultado es:

$$K_T = -\frac{1}{V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T} = -\frac{1}{V \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_T} \quad (7.34)$$

El *coeficiente de expansión térmica a presión constante* se define como

$$\alpha_p \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (7.35)$$

Usando la (7.31) y la primera de las (7.26) resulta:

$$\alpha_p = -\frac{\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \right]_V}{V \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_T} \quad (7.36)$$

Por último el *coeficiente de expansión térmica a volumen constante* se define como

$$\alpha_V \equiv \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad (7.37)$$

y su expresión en términos de la función de Helmholtz es:

$$\alpha_V = -\frac{\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \right]_V}{\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T} \quad (7.38)$$

Este ejercicio muestra que si conocemos la función de Helmholtz $F(T, V)$ para un sistema, en todo un intervalo de temperaturas y volúmenes, entonces podemos calcular todas sus propiedades termodinámicas en ese intervalo. Sin embargo, debe quedar claro que no se puede determinar la función de Helmholtz a partir de la sola Termodinámica. Es preciso calcularla teóricamente a partir de alguna teoría de la materia, o bien determinarla empíricamente realizando mediciones sobre el sistema. Pero una vez que de alguna forma la llegamos a conocer, entonces podemos calcular a partir de ella todas las demás propiedades termodinámicas. Es sencillo desarrollar un programa similar para las otras funciones características.

Derivación cruzada y relaciones de Maxwell

La técnica de la derivación cruzada se basa en que cuando calculamos la derivada segunda mixta de una función de estado con respecto de sus variables, no importa el orden de derivación. Esto es, si $f = f(x, y)$ es una función de estado de las variables x e y , se cumple

$$\left[\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y \right]_x = \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x \right]_y \quad (7.39)$$

Consideremos la expresión de df :

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x dy \quad (7.40)$$

La ec (7.40) se puede escribir en la forma

$$df = M(x, y)dx + N(x, y)dy \quad (7.41)$$

donde

$$M(x, y) = \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y, \quad N(x, y) = \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x \quad (7.42)$$

Entonces la (7.39) es equivalente a

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y} \right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x} \right)_y \quad (7.43)$$

Este resultado nos permite obtener las cuatro relaciones de Maxwell, que vinculan derivadas de la entropía con propiedades termomecánicas. Aplicando la (7.43) a (7.22)-(7.25) se obtiene:

$$\text{M-1} \quad \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V \quad (7.44)$$

$$\text{M-2} \quad \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p \quad (7.45)$$

$$\text{M-3} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = p\alpha_V \quad (7.46)$$

$$\text{M-4} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = -V\alpha_p \quad (7.47)$$

Estas son las relaciones de Maxwell. Es fácil obtener otras relaciones del mismo tipo resolviendo primero en forma algebraica las ecs. (7.22)-(7.25) para una de las otras funciones de estado, por ejemplo S , V , etc., y luego calculando las derivadas cruzadas. Pero las cuatro relaciones que dimos son las más útiles.

Aplicaciones de las relaciones de Maxwell

Daremos cuatro ejemplos que muestran como se usan las relaciones de Maxwell para simplificar cálculos termodinámicos.

Cálculo de variaciones de entropía

Consideremos la variación de entropía que acompaña una variación de temperatura y volumen de un fluido simple:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV = \frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV \quad (7.48)$$

Usando la tercera relación de Maxwell obtenemos

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV = C_V d(\ln T) + p\alpha_V dV \quad (7.49)$$

Luego, si conocemos $C_V(T, V)$ y la ecuación de estado, se puede obtener la variación de entropía por integración. Para un cambio desde un estado 1 a un estado 2 se tendrá:

$$S_2 - S_1 = \int_{T_1}^{T_2} C_V d(\ln T) + \int_{V_1}^{V_2} p\alpha_V dV \quad (7.50)$$

La primera integral se calcula al volumen constante V_1 y la segunda a la temperatura constante T_2 (o viceversa, se calcula la segunda integral a T_1 y la primera a V_2). En realidad veremos en el siguiente ejemplo que si se conoce la ecuación de estado no hace falta tener un conocimiento completo de $C_V(T, V)$.

Antes de mostrar cómo calcular la dependencia de C_V en V a partir de la ecuación de estado, conviene mencionar que el método que usamos aquí se puede aplicar para calcular la variación de cualquier función de estado. Además, las variables independientes no necesitan ser T y V como en el ejemplo, sino que pueden ser T y p o bien p y V .

Dependencia de la capacidad calorífica en p y V

Podemos usar las relaciones de Maxwell para vincular la variación de la capacidad calorífica con la presión y el volumen, con las propiedades termomecánicas del sistema. Por ejemplo, de

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \quad (7.51)$$

obtenemos

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T \left[\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \right]_T = T \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \right]_V \quad (7.52)$$

donde aprovechamos que S es una función de estado para intercambiar el orden de derivación. Usando la relación M-3 resulta

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_V \quad (7.53)$$

Una deducción semejante permite obtener con la ayuda de la relación M-4

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_p \quad (7.54)$$

La ec. (7.53) (o la (7.54)) establece que si conocemos C_V (o C_p) en un punto de una isoterma, podemos obtener su valor en cualquier otro punto de esa isoterma si tenemos datos de la ecuación de estado. Por ejemplo podemos obtener de la (7.53)

$$(C_V)_2 - (C_V)_1 = T \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_V dV \quad , \quad (T = \text{cte.}) \quad (7.55)$$

En general la integral se tendrá que calcular numéricamente. Un resultado análogo se obtiene para C_p .

Cálculo de variaciones de temperatura

Las relaciones de Maxwell se pueden usar para calcular las variaciones de temperatura que acompañan un cambio de estado. Vamos a considerar tres tipos de procesos:

- a entropía constante,
- a energía constante, y
- a entalpía constante.

El procedimiento es el mismo en todos los casos: (a) se escribe una ecuación diferencial para la magnitud que se mantiene constante, y se iguala a cero su diferencial, (b) se resuelve algebraicamente la ecuación resultante para dT y (c) se usa una relación de Maxwell para obtener un resultado final que involucre solamente capacidades caloríficas y datos de la ecuación de estado.

Procesos a entropía constante

Un ejemplo práctico de proceso a entropía constante es un cambio de estado adiabático y reversible. Claramente T será siempre una variable independiente, pero según el problema de que se trate la segunda variable independiente será V o p . Comenzamos eligiendo V como segunda variable independiente y escribimos

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV \quad (7.56)$$

luego imponemos la condición $dS = 0$ y obtenemos

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V} \quad (7.57)$$

pero $(\partial S / \partial T)_V = C_V / T$; entonces usando la relación M-3 obtenemos:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\frac{T}{C_V} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -\frac{pT\alpha_V}{C_V} \quad (7.58)$$

También se podría haber llegado rápidamente al resultado partiendo de la primera relación de Maxwell M-1

La ec. (7.58) se puede integrar (eventualmente en forma numérica) si conocemos C_V y la ecuación de estado. Si las variaciones de temperatura y de volumen son pequeñas podemos escribir la (7.58) en forma aproximada como:

$$\Delta T_S \cong -\frac{T}{C_V} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \Delta V_S = -\frac{pT\alpha_V}{C_V} \Delta V_S \quad (7.59)$$

Si elegimos p en lugar de V como la segunda variable independiente el procedimiento es completamente análogo, y lo dejamos como ejercicio para el lector. El resultado es:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \frac{VT\alpha_p}{C_p} \quad (7.60)$$

que, si las variaciones de temperatura y de volumen son pequeñas, se puede escribir en forma aproximada como:

$$\Delta T_S \cong \frac{VT\alpha_p}{C_p} \Delta p_S \quad (7.61)$$

Este resultado también se puede obtener a partir de la segunda relación de Maxwell M-2.

Procesos a energía constante

Un proceso adiabático en el cual no se realiza trabajo es un ejemplo de proceso a energía constante. Tal vez el caso más conocido sea la expansión libre de Joule, que ya discutimos en el Capítulo 6. Elegimos V como la segunda variable independiente puesto que es una variable independiente natural para E , y escribimos:

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T dV \quad (7.62)$$

luego imponemos la condición $dE = 0$ y obtenemos

$$\eta \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_E = - \frac{\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T}{\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V} \quad (7.63)$$

donde η es el *coeficiente de Joule*. Si recordamos que $(\partial E / \partial T)_V = C_V$ la (7.63) se escribe

$$\eta = - \frac{1}{C_V} \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \quad (7.64)$$

Hasta aquí sólo usamos la Primera Ley, pero para expresar $(\partial E / \partial V)_T$ en forma conveniente tenemos que usar también a la Segunda Ley. De $dE = TdS - pdV$ obtenemos

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - p \quad (7.65)$$

Usamos ahora la tercera relación de Maxwell y obtenemos finalmente

$$\eta = \frac{p}{C_V} (1 - T\alpha_V) \quad (7.66)$$

que es el resultado buscado. Es fácil ver que $\eta = 0$ para un gas ideal (usando $pV = nRT$).

Si las variaciones de temperatura y de volumen son pequeñas, se puede escribir en forma aproximada que:

$$\Delta T_E \cong \frac{p}{C_V} (1 - T\alpha_V) \Delta V_E = \eta \Delta V_E \quad (7.67)$$

Si comparamos este resultado con la ec. (7.59) vemos que la única diferencia es la presencia del término $p\Delta V / C_V$, cuyo numerador es el trabajo que aparece en el ambiente durante el proceso isoentrópico (no aparece trabajo en el ambiente en el proceso a energía constante). Este término adicional es positivo y por lo tanto la caída de temperatura es mayor en el proceso isoentrópico. Esto era de esperar, pues el trabajo que aparece en el ambiente se hace a expensas de la energía interna del sistema.

Procesos a entalpía constante

Conviene primero describir un dispositivo que permite realizar un proceso *isoentálpico*, puesto que hasta ahora no estudiamos procesos de esta clase. El ejemplo mejor conocido es el de la expansión de Joule-Thomson, que consiste en permitir que un gas que se encuentra inicialmente en un recipiente se expanda en otro recipiente vacío pasando a través de una válvula que produce un estrangulamiento (en el experimento original había un tapón poroso que separaba ambos recipientes) que obliga al gas a fluir muy lentamente⁴. Si el flujo es suficientemente lento, tanto el gas *delante* de la válvula como el gas *detrás* de la válvula tienen presiones y temperaturas bien

⁴ Este efecto, descubierto en 1852, constituyó la base de la industria de la refrigeración que se desarrolló en la segunda mitad del siglo XIX.

definidas. El dispositivo opera de forma de tener un flujo constante, bajo condiciones adiabáticas, y se miden las temperaturas y presiones iniciales y finales.

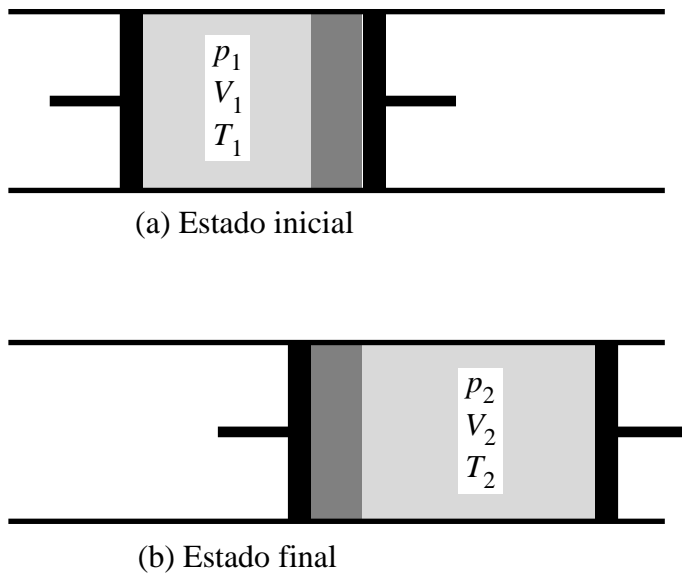


Fig. 7.1. Esquema idealizado de la expansión de Joule-Thomson. Todos los límites son adiabáticos.

porción de gas se puede indicar simbólicamente como $(p_1, V_1, T_1) \rightarrow (p_2, V_2, T_2)$. Las cantidades que se miden son $p_2 - p_1$ y $V_2 - V_1$. Imaginemos ahora que llevamos a cabo el mismo cambio de estado con el dispositivo (idealizado) de la Fig. 7.1, consistente en un cilindro con un tapón poroso y dos pistones, el izquierdo que empuja el gas mientras el derecho se va retirando a fin de obligarlo a pasar a través del tapón poroso. Puesto que $Q = 0$ tendremos que $\Delta E = -W$, es decir

$$E_2 - E_1 = -(p_2 V_2 - p_1 V_1) \quad (7.68)$$

que se puede escribir, recordando la definición de la entalpía (ec. (7.3)), como

$$H_2 = H_1$$

Por lo tanto en este cambio de estado *la entalpía se mantiene constante*.

El cálculo es ahora análogo al que vimos recién cuando estudiamos el coeficiente de Joule, excepto que ahora la segunda variable independiente es p en lugar de V , puesto que es una variable independiente natural para H . El resultado del experimento se suele resumir en la cantidad

$$\mu \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H \quad (7.69)$$

que recibe el nombre de *coeficiente de Joule-Thomson*. Escribimos

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp \quad (7.70)$$

y como $dH = 0$ resulta (recordando que $C_p = (\partial H / \partial T)_p$) que

$$\eta \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = - \frac{\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p} = - \frac{1}{C_p} \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T \quad (7.71)$$

Hasta aquí solo usamos la Primera Ley, pero para obtener $(\partial H / \partial p)_T$ en términos de la ecuación de estado hace falta usar la Segunda Ley. De la ecuación diferencial para la entalpía (ec. (7.5)) encontramos

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T + V \quad (7.72)$$

y usando la cuarta relación de Maxwell M-4 obtenemos una expresión de μ en términos de C_p y la ecuación de estado:

$$\mu = \frac{1}{C_p} \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V \right] = \frac{V}{C_p} (T\alpha_p - 1) \quad (7.73)$$

Es fácil verificar que $\mu = 0$ para un gas ideal. Si ΔT y Δp son pequeños podemos escribir la siguiente expresión aproximada para ΔT :

$$\Delta T_H \approx \frac{V}{C_p} (T\alpha_p - 1) \Delta p_H = \mu \Delta p_H \quad (7.74)$$

De nuevo es interesante comparar este resultado con la fórmula (7.60) que da la variación de temperatura en un proceso isoentrópico. La única diferencia es la presencia del término $V\Delta p / C_p$ en la (7.74). Puesto que T y $(\partial V / \partial T)_p$ son siempre positivos el signo de ΔT_S es el mismo que el de Δp_S , luego en una expansión isoentrópica la temperatura disminuye siempre. Esto no es cierto en un proceso isoentálpico, pues μ puede ser positivo, negativo o nulo, según sea la relación $T\alpha_p : 1$. Los tres casos se han observado experimentalmente.

Comentarios

Los pasos que seguimos para calcular analíticamente los varios cambios de temperatura tienen interpretaciones físicas que vale la pena comentar, pues permiten aclarar las técnicas que se usan en Termodinámica. Los procesos reales que ocurren en el laboratorio son casi siempre irreversibles, y el cálculo termodinámico no intenta (y no puede) seguirlos en sus detalles. Lo que se hace es observar los estados inicial y final, y se inventa un proceso reversible que produce el mismo cambio de estado. El cálculo en sí es sencillo, las mayores dificultades conceptuales están en la elección del proceso equivalente. Por ejemplo, la ec. (7.62) corresponde a un proceso reversible que consta de dos pasos y que produce el mismo cambio de estado que la expansión libre de Joule, que es altamente irreversible. Uno de los pasos se efectúa a temperatura constante y el otro a volumen constante. Vemos así que parte de la técnica consiste en usar procesos reversibles ideales equivalentes, que se usan porque a lo largo de ellos el estado del sistema está siempre bien definido termodinámicamente. La otra parte de la técnica es, por supuesto, el uso de funciones de estado, sin cuya existencia sería inútil inventar procesos equivalentes.

Relación entre las capacidades caloríficas

Vamos a mostrar ahora que usando las relaciones de Maxwell se puede expresar una capacidad calorífica a partir de la otra, en términos de la ecuación de estado. Ya consideramos este problema cuando hablamos de la entalpía y adelantamos todo lo posible en base a la Primera Ley. Entonces obtuvimos la ec. (7.13) que ahora reproducimos:

$$C_p - C_V = \left[p + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (7.75)$$

Se observa que en el primer miembro figuran esencialmente cantidades de calor, mientras que en el segundo miembro aparecen cantidades de trabajo debido al aumento de temperatura a presión constante. El término que viene de p es el trabajo necesario para empujar la atmósfera exterior cuando el volumen aumenta en ΔV , y el término que viene de $(\partial E / \partial V)_T$ se puede interpretar como una suerte de “trabajo interno”. Si $(\partial E / \partial V)_T = 0$ la (7.75) se puede usar para calcular el equivalente mecánico del calor a partir de los calores específicos y la ecuación de estado del gas. Esto fue hecho por la primera vez por J. R. Meyer algunos años antes de los experimentos de Joule con el dispositivo de paletas, pero su cálculo indirecto no tuvo gran repercusión en su momento. La formulación de la Primera Ley resultó convincente sólo después de los experimentos laboriosos, pero directos, de Joule.

Volviendo a la relación entre C_p y C_V , para lograr nuestro objetivo tenemos que usar la Segunda Ley para calcular $(\partial E / \partial V)_T$. Usamos la ec. (7.65) y la tercera relación de Maxwell (M-3) para escribir

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - p = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p = T p \alpha_V - p \quad (7.76)$$

y obtenemos finalmente

$$C_p - C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = p V T \alpha_p \alpha_V \quad (7.77)$$

Para un gas ideal resulta $C_p - C_V = nR$.

El mismo resultado se podría haber obtenido directamente usando la Primera Ley y escribiendo

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV \quad (7.78)$$

Si dividimos ahora por dT e imponemos la condición $p = \text{cte.}$ resulta

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (7.79)$$

que equivale a la ec. (7.77).

El único inconveniente de comenzar una deducción a partir de la Segunda Ley es que a veces el resultado buscado no depende en realidad de la Segunda Ley. Si bien conseguiremos el resultado correcto, podemos formarnos una idea equivocada acerca del *origen* de ese resultado.

En las Secciones siguientes veremos dos ejemplos más: el primero consiste en demostrar la identidad de la escala de temperatura termodinámica T con la escala de temperatura de los gases ideales θ ; el segundo es una deducción de la ecuación de estado adiabática de un gas ideal y lo presentamos para mostrar de que se trata de un resultado independiente de la Segunda Ley, a pesar que muchas de las deducciones que se suelen dar la invocan.

Identidad de las escalas de temperatura de los gases ideales y termodinámica

Recordamos que la ecuación de estado de un gas ideal es $pV = nR\theta$ (ec. (3.4)). Puesto que para muchos gases, la cantidad $(\partial E / \partial V)_T$ es muy pequeña, se suele incorporar a la definición de gas ideal la propiedad $(\partial E / \partial V)_T = 0$. La definición completa de gas ideal es pues

$$pV = nR\theta \quad , \quad \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_\theta = 0 \quad (7.80)$$

donde usamos el subcripto θ en vez de T para ser consistentes. La primera de estas ecuaciones define la escala de temperatura de gas ideal, y la segunda nos dice que la energía interna de un gas ideal depende solamente de la temperatura y es independiente de su volumen. Por lo que atañe a la Termodinámica pura, estas dos ecuaciones expresan hechos independientes y no se pueden deducir la una de la otra.

La escala termodinámica de temperatura es independiente de las propiedades de cualquier sustancia. La razón de temperaturas en esta escala se define como

$$\frac{T_1}{T_2} = - \frac{Q_1}{Q_2} \quad (7.81)$$

donde Q_1 y Q_2 son las cantidades de calor intercambiadas por un motor reversible que opera entre esas dos temperaturas. Esta escala no es conveniente del punto de vista práctico pues sería en extremo engorroso construir un motor reversible y medir con precisión las cantidades de calor intercambiadas por el motor con las fuentes. Queremos ver, por lo tanto, que relación hay entre los números asignados a las temperaturas en esta escala con aquellos de la escala de un termómetro de gas ideal, que es una escala más práctica.

Para esto escribimos las ecs. (7.80) en términos de la escala termodinámica:

$$pV = nf(T) \quad , \quad \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = 0 \quad (7.82)$$

Aquí $f(T)$ es una cierta función de T . Nuestro problema es encontrar la función $\theta = f(T)/R$ que nos da la relación entre ambas escalas.

Partimos entonces de propiedad $(\partial E / \partial V)_T = 0$ y usamos $dE = TdS - pdV$ para escribir

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - p = 0 \quad (7.83)$$

Podemos usar ahora la relación de Maxwell M-3 y una identidad matemática para obtener:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p = T^2\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{p}{T}\right)\right]_V = 0 \quad (7.84)$$

que nos dice que para un gas ideal debe valer la relación

$$\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{p}{T}\right)\right]_V = 0 \quad (7.85)$$

Luego el cociente p/T es independiente de la temperatura (a volumen constante), de modo que podemos escribir

$$\frac{p}{T} = g(V) \quad (7.86)$$

donde g es una cierta función (desconocida) del volumen. Sustituyendo p de la (7.82) en la (7.86) y reordenando, obtenemos

$$\frac{f(T)}{T} = \frac{Vg(V)}{n} \quad (7.87)$$

El primer miembro de esta ecuación es función sólo de T y el segundo es función sólo de V . Luego, la única forma de satisfacer la ec (7.87) es que ambos miembros sean iguales a una constante, que podemos llamar R' . Pero $Vg(V)/n = pV/nT = R\theta/T$ por la (7.82) y la (7.86). Tenemos entonces que

$$\frac{f(T)}{T} = \frac{R\theta}{T} = R' \quad (7.88)$$

y por lo tanto la relación entre las dos escalas de temperatura es:

$$R\theta = R'T \quad (7.89)$$

Si ahora definimos θ y T de manera que concuerden para una temperatura (por ejemplo, si elegimos el punto triple del agua como 273.16° en ambas escalas), entonces R y R' son idénticos, y T y θ son idénticas para *todas* las temperaturas.

Un gas ideal cumple entonces la ecuación de estado

$$pV = nRT \quad (7.90)$$

donde T es ahora la temperatura termodinámica. En otras palabras, la ec. (7.90) equivale al conjunto de ecuaciones (7.82).

Acabamos de probar la equivalencia en un sentido. Dejamos como ejercicio para el lector mostrar la equivalencia en el sentido contrario, es decir mostrar que si se cumple la ec (7.90) entonces $(\partial E/\partial V)_T = 0$.

La equivalencia de las escalas de temperatura termodinámica y de gas ideal es de gran importancia práctica pues proporciona un buen método experimental para determinar la primera. El termómetro de gas, dentro del rango de temperatura en que se lo puede usar (que no puede ser ni muy alta ni muy baja debido a limitaciones prácticas de construcción y de precisión de las medidas), es el mejor dispositivo conocido para medir temperaturas termodinámicas. Pero esta equivalencia no es de gran importancia teórica, y la Termodinámica no sufriría mucho si los gases ideales no existieran. Si hubiera una forma práctica de implementar un ciclo reversible y medir con exactitud las cantidades de calor que se intercambian en el mismo, entonces el termómetro de gas quedaría relegado a ser una curiosidad histórica.

La ecuación de estado adiabática

La ecuación de estado ordinaria expresa una relación entre p , V y T . La ecuación de estado adiabática es una relación especial entre esas variables que se cumple para procesos adiabáticos. Vamos ahora a deducir la ecuación de estado adiabática, dada la ecuación de estado ordinaria. Tratándose de un proceso adiabático reversible conviene comenzar por escribir la condición $dS = 0$ en la forma

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV = C_V d(\ln T) + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV = 0 \quad (7.91)$$

donde en el último paso usamos la relación M-3. Pero $(\partial p / \partial T)_V$ se puede calcular como función de T y V si se conoce la ecuación de estado, y C_V se puede determinar por completo a partir de la ecuación de estado, si la conocemos como función de T para un valor dado del volumen. Si sustituimos esas relaciones en la (7.91) resulta una ecuación diferencial en T y V que se puede integrar, eventualmente en forma numérica, y el problema queda, en principio, resuelto.

Para obtener un resultado forma cerrada, consideremos el caso especial de un gas ideal. Entonces de la ec. (7.90) obtenemos de inmediato $(\partial p / \partial T)_V = nR/V$ y la ec. (7.91) toma la forma

$$C_V d(\ln T) + nR d(\ln V) = 0 \quad (7.92)$$

Para integrar esta ecuación precisamos conocer $C_V(T)$ (recordemos que C_V no es función de V para un gas ideal). Pero frecuentemente $C_V = \text{cte.}$ es buena aproximación y en ese caso la ec. (7.92) se integra de inmediato y se obtiene

$$VT^{\tilde{c}_V/R} = \text{cte.} \quad (7.93)$$

Esta es la ecuación de estado adiabática para un gas ideal, como función explícita de V y T y para $\tilde{c}_V \equiv C_V/n = \text{cte.}$

Parecería que la ec. (7.93) depende de la Segunda Ley de una manera fundamental, puesto que en la anterior deducción la invocamos varias veces. Pero un examen más cuidadoso muestra que no es así y que en realidad la ec. (7.93) es independiente de la Segunda Ley.

Para ver esto claramente repetiremos la demostración partiendo solamente de la Primera Ley y usando θ en lugar de T (pues la definición de T depende de la Segunda Ley). Para una expansión o compresión adiabática reversible, la Primera Ley se escribe

$$dE = -pdV \quad (7.94)$$

Imaginemos ahora realizar el mismo proceso en dos etapas: un paso a volumen constante y el otro a temperatura constante. La variación de energía es entonces

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial \theta} \right)_V d\theta + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_\theta dV = C_V d\theta - \eta C_V dV \quad (7.95)$$

El segundo paso involucra solamente las definiciones de C_V y η , más la Primera Ley para relacionar $(\partial E / \partial V)_\theta$ con el coeficiente de Joule η .

Si ahora eliminamos dE entre (7.94) y (7.95) se obtiene

$$C_V d\theta - \eta C_V dV = -pdV \quad (7.96)$$

Esta ecuación diferencial tiene la forma que buscamos. Para integrarla tenemos que expresar C_V , η y p como funciones de θ y V . Ahora sí vemos claramente el papel de la Segunda Ley en la deducción anterior: intervino para relacionar C_V y η con la ecuación de estado. En efecto, si usamos la ec. (7.66) en la (7.96), recuperamos de inmediato la ec. (7.91) que fue nuestro anterior punto de partida. Pero si tenemos información experimental sobre C_V y η podemos usar la ec. (7.96) *sin* invocar a la Segunda Ley. Este es justamente el caso del gas ideal, para el cual $(\partial E / \partial V)_\theta = 0$ por definición, luego $\eta = 0$, y además C_V es función solamente de θ . Por lo tanto para un gas ideal la ec. (7.96) se transforma, *sin haber usado la Segunda Ley*, en:

$$C_V d(\ln \theta) + nR d(\ln V) = 0 \quad (7.97)$$

que es exactamente lo mismo que la (7.92). La integración se puede hacer de inmediato y se obtiene la ec. (7.93), con θ en lugar de T .

Este ejemplo muestra que si bien no se corre ningún riesgo si se usan juntas a la Primera y la Segunda Ley cuando sólo una de ellas es suficiente, se oscurece el hecho (muchas veces poco aclarado) de que las dos Leyes son esencialmente independientes entre sí, y que ciertos resultados dependen en realidad de una sola de ellas y no de ambas.

La ecuación de las adiabáticas de un gas ideal se puede escribir en términos de p y V (o bien de p y T) usando la ec. (7.90) y recordando que para un gas ideal $\tilde{c}_p - \tilde{c}_v = R$; se obtiene así

$$pV^\gamma = \text{cte.} \quad , \quad \gamma = \tilde{c}_p / \tilde{c}_v \quad (7.98)$$

que es una forma usual de presentar la ecuación de las adiabáticas de un gas ideal. La cantidad γ se denomina exponente adiabático del gas.

Potenciales termodinámicos y métodos de cálculo

Hemos visto la mayoría de las técnicas que permiten establecer relaciones entre una función termodinámica y otra, de manera que las propiedades de un sistema se puedan dar explícitamente en términos de una capacidad calorífica determinada, y de varias derivadas parciales que se obtienen a partir de la ecuación de estado. Puede ser útil recapitular estas técnicas en un conjunto de recetas, que el lector podrá aplicar a cada caso específico que se le presente.

Para no complicarnos daremos nuestras recetas para un sistema en cuya descripción intervienen T , S y un par de variables mecánicas que tomaremos como $-p$ y V . Podrían ser también el campo magnético \mathcal{H} y la magnetización \mathcal{M} para un sistema magnético, la tensión J y la longitud L para

un resorte, etc.. Es fácil generalizar nuestras fórmulas para el caso en que varios pares de variables mecánicas están presentes.

Nos ayudaremos mediante una técnica mnemónica basada en la Fig. 7.2. Las cuatro variables T , S , $-p$ y V se encuentran en los vértices del cuadrado y los cuatro potenciales termodinámicos asociados están en los lados, de modo que las variables naturales de un dado potencial le son adyacentes. Las flechas relacionan las otras variables con las derivadas parciales del potencial, y la dirección de las flechas indica el signo. Por ejemplo

$$\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V = T \quad , \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p \quad , \quad \text{etc.} \quad (7.99)$$

Las flechas indican también la naturaleza de las varias relaciones de Maxwell, por ejemplo

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \quad , \quad \text{etc.} \quad (7.100)$$

En este caso las flechas conectan el numerador de la derivada parcial con el subcripto que indica la variable que se mantiene constante en la derivada parcial, y su dirección indica nuevamente el signo.

Con la ayuda del diagrama podemos formular una estrategia para expresar cualquier variación de una variable termodinámica en términos de cantidades que se pueden determinar experimentalmente, tales como

Fig. 7.2. El cuadrado termodinámico.

$$C_{V,p} \quad , \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = V\alpha_p \quad , \quad \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -VK_T \quad , \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = p\alpha_V \quad (7.101)$$

es decir una capacidad calorífica y cantidades que provienen de la ecuación de estado que vincula (p, V, T) . Tanto C_V como C_p se pueden considerar como básicos (generalmente C_p es el que se determina experimentalmente):

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \quad , \quad C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \quad (7.102)$$

y su relación está dada en términos de cantidades que se obtienen de la ecuación de estado (ver arriba):

$$C_p - C_V = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = pVT\alpha_p\alpha_V \quad (7.103)$$

Es fácil verificar que las propiedades termomecánicas α_V , α_p y K_T no son independientes, sino que entre ellas se cumple la relación

$$\frac{\alpha_p}{\alpha_V K_T} = p \quad (7.104)$$

de modo que basta conocer dos de ellas.

A continuación recordamos las tácticas que podemos usar para expresar una cierta derivada parcial dada en términos de cantidades medibles.

- (a) Reemplazar las derivadas parciales de los potenciales respecto de sus variables adyacentes en la Fig. 7.2 por sus variables relacionadas (siguiendo las flechas, por ejemplo: $(\partial F / \partial T)_V = -S$, etc.).
- (b) Reemplazar una derivada parcial de un potencial con respecto de una variable no adyacente, que se puede obtener de su ecuación básica. Por ejemplo, de $dF = -SdT - pdV$ podemos obtener

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_S = -S\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S - p, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial S}\right)_p = -S\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p - p\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p, \quad \text{etc.} \quad (7.105)$$

- (c) Usar una o más de las relaciones de Maxwell (que podemos recordar usando la Fig. 7.2).
- (d) Usar las propiedades básicas de las derivadas parciales, por ejemplo, que si $z = z(u)$ y $u = u(x, y)$, se tiene que

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = \frac{(\partial u / \partial x)_y}{(\partial u / \partial z)_y} = 1 / \left(\frac{\partial z}{\partial u}\right)_y, \quad \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = -\frac{(\partial z / \partial y)_x}{(\partial z / \partial x)_y} \quad (7.106)$$

y

$$\left[\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x\right]_y = \left[\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y\right]_x \quad (7.107)$$

Con la ayuda de estas tácticas, las estrategias convenientes son:

- (1) si un potencial es una variable independiente en la derivada parcial dada, transformarlo en variable dependiente usando (d) (“llevarlo al numerador”) y entonces usar (a) o (b) para eliminar el potencial.
- (2) si la entropía es una variable independiente en la derivada parcial dada, o de resultados del paso anterior, llevar S al numerador y eliminarla usando (c) o bien las (7.106) y (7.107).
- (3) si las derivadas parciales medidas en la ecuación de estado tienen a V en el numerador, usar (d) en el resultado de aplicar los pasos anteriores para llevarlo al numerador.
- (4) si la ecuación de estado es de la forma $p = f(V, T)$, llevar p al numerador.

El resultado de estos procesos será una expresión de la derivada parcial que nos interesa en términos de cantidades medidas o medibles.

8. CONDICIONES DE EQUILIBRIO Y OTROS DESARROLLOS ANALÍTICOS

En este Capítulo vamos a desarrollar el formalismo general de la Termodinámica partiendo del punto de vista que la entropía es la magnitud fundamental, y que se cumple el principio entrópico, esto es que la entropía de un sistema aislado no puede decrecer. Veremos que postular estas dos propiedades de la entropía equivale a postular la Segunda Ley, tal como la introdujimos en el Capítulo 5. Este enfoque es más abstracto que el que seguimos hasta ahora, pero tiene la ventaja que se relaciona directamente con la Termodinámica Estadística que estudiaremos más adelante. Además desarrollaremos el formalismo de la Termodinámica en una forma compacta y general que permite tratar toda clase de sistemas, tanto cerrados como abiertos.

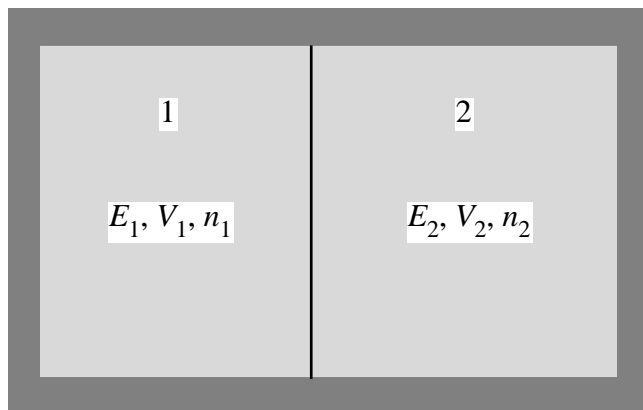
El principio del incremento de la entropía para un sistema aislado

Vimos en el Capítulo 6 que durante los procesos reales, la entropía de un sistema aislado *siempre* crece y en el estado de equilibrio alcanza su máximo. Este enunciado se suele llamar el *principio del incremento de la entropía* (por brevedad *principio de la entropía*), y expresa que para un sistema aislado se cumple que en cualquier proceso

$$dS \geq 0 \quad (8.1)$$

Más adelante veremos que este principio se vincula con la interpretación de la entropía que proviene de la Mecánica Estadística. Veremos ahora que a partir del principio entrópico se pueden *deducir* los conceptos de temperatura y presión y dar sus definiciones matemáticas en términos de la entropía. Además, discutiremos las condiciones de equilibrio que se derivan de él.

Consideremos un sistema aislado A , que tiene la energía E , ocupa el volumen V y contiene n moles de una cierta sustancia (o, en forma equivalente, que contiene $N = nN_0$ moléculas). Va-



mos a suponer que el sistema está dividido en dos subsistemas, que llamaremos 1 y 2 (ver Fig. 8.1). Las características del límite que separa los dos subsistemas se especificarán oportunamente. Claramente:

$$E_1 + E_2 = E \quad (8.2.a)$$

$$V_1 + V_2 = V \quad (8.2.b)$$

$$n_1 + n_2 = n \quad (8.2.c)$$

Fig. 8.1. Sistema aislado dividido en dos subsistemas 1 y 2.

donde E , V y n son fijos.

Supongamos ahora que la división de la energía, del volumen y de la cantidad de materia entre 1 y 2 *no* corresponden al equilibrio. Aquí cabe observar que para que el equilibrio se establezca espontáneamente, los dos subsistemas tienen que interactuar de alguna forma, y es esencial que puedan intercambiar energía. Esto significa que debe haber una energía de interacción, ε , que depende de *ambos* subsistemas, luego la energía del sistema combinado no se puede escribir como en la ec. (8.2a). Pero aquí vamos a suponer que la interacción es débil, o sea que $\varepsilon \ll E_1$ y

$\varepsilon \ll E_2$. Entonces la ec. (8.2a) sigue valiendo con buena aproximación. Es cierto que si la interacción es débil el equilibrio tarda mucho en establecerse, pero eso no importa porque no estamos estudiando la dinámica del proceso. Lo que estamos haciendo es simplemente usar un artificio para estudiar el equilibrio mismo.

Para cada división (8.2) de E , V y n podemos escribir que la entropía del sistema A es la suma de las entropías de los subsistemas 1 y 2:

$$S(E, V, n, E_1, V_1, n_1) = S_1(E_1, V_1, n_1) + S_2(E_2, V_2, n_2) \quad (8.3)$$

Observemos que debido a las ecs. (8.2) no podemos elegir arbitrariamente todas las cantidades $E_1, V_1, n_1, E_2, V_2, n_2$, sino solamente tres de ellas. Al escribir la (8.3) hemos tomado como variables independientes a E_1, V_1, n_1 .

La ec. (8.3) tiene de la misma forma que las ecs. (8.2). Esas ecuaciones expresan la aditividad de S , E , V y n . Magnitudes de esta clase, que son proporcionales al tamaño del sistema, se denominan *extensivas*. Para que la energía sea una magnitud extensiva es necesario que las energías superficiales sean despreciables, pero generalmente este será el caso.

En contraste con las magnitudes extensivas, las magnitudes *intensivas* son aquellas que no dependen del tamaño del sistema (por ej. la temperatura y la presión). A partir de cualquier magnitud extensiva se puede definir una magnitud intensiva asociada, dividiéndola por otra magnitud extensiva. Por ejemplo la densidad $\rho = m/V$ se define como el cociente entre la masa y el volumen, el calor específico $c = C/m$ es el cociente entre la capacidad calorífica y la masa, etc.. Ahora vamos a considerar diferentes clases de límites que pueden separar los subsistemas 1 y 2.

Pared diatérmica fija y condiciones de equilibrio térmico

En este caso V_1, n_1, V_2, n_2 son fijos, pero puede haber transferencia de calor y entonces E_1 será nuestra variable independiente. De acuerdo con el principio de la entropía (8.1), la condición de equilibrio se obtiene maximizando la entropía del sistema. De (8.3) obtenemos la condición de máximo como

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E_1} \right)_{E, V, n, V_1, n_1} = \left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1} \right)_{V_1, n_1} + \left(\frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right)_{V_2, n_2} \frac{dE_2}{dE_1} = 0 \quad (8.4)$$

y puesto que por la (8.2a) $dE_2 = -dE_1$ resulta que

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1} \right)_{V_1, n_1} = \left(\frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right)_{V_2, n_2} \quad (8.5)$$

Esta es la *condición de equilibrio térmico*, que expresa que no hay transferencia de calor entre los subsistemas. Si recordamos que por la ec. (6.2) $(\partial S / \partial E)_{V, n} = 1/T$, vemos que la condición (8.5) equivale a pedir que los dos subsistemas deben estar a la misma temperatura.

Pero podemos mirar la (8.5) desde un punto de vista diferente. Al estudiar la Mecánica Estadística, veremos que la entropía aparece como una magnitud fundamental, que se calcula a partir de las propiedades microscópicas del sistema. Adoptando el punto de vista que la entropía es la magnitud fundamental, podemos usar el resultado (8.4) para *definir* la temperatura absoluta T_i de cada subsistema por medio de

8. Condiciones de equilibrio y otros desarrollos analíticos

$$\frac{1}{T_i} \equiv \left(\frac{\partial S_i}{\partial E_i} \right)_{V_i, n_i}, \quad (i = 1, 2) \quad (8.6)$$

y entonces la (8.5) dice que el equilibrio térmico requiere $T_1 = T_2$. Se debe observar que en nuestra nueva definición no usamos ninguna propiedad de las sustancias que constituyen los subsistemas, sólo usamos las ecs. (8.2a) y (8.3) y la Segunda Ley. Por supuesto la definición (8.6) no es única, pues podríamos haber reemplazado $1/T$ por cualquier función de T . Pero con la elección (8.6) T es idéntica a la escala del gas ideal, como ya vimos en el Capítulo 7.

El hecho que la temperatura definida por la (8.6) tiene los atributos cualitativos correctos se puede ver si calculamos la tasa de cambio de la entropía cuando el sistema no está en equilibrio. Usando la (8.6) encontramos, en forma análoga a la (8.4), que

$$\frac{dS}{dt} = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \frac{dE_1}{dt} > 0 \quad (8.7)$$

donde la desigualdad expresa el principio del incremento de la entropía. Se ve que si $T_1 < T_2$ se tendrá $dE_1/dt > 0$, lo que implica que el calor fluye desde el sistema caliente al sistema frío.

Para evitar confusiones conviene subrayar un aspecto de nuestra deducción. Hemos maximizado la entropía del sistema compuesto, con respecto de variaciones de la energía de uno de los subsistemas. No tiene sentido intentar maximizar S respecto de la *energía total* E del sistema compuesto, porque E es una constante para un sistema aislado. Por lo tanto, el principio de la entropía *no* lleva a una condición de equilibrio del tipo $\partial S / \partial E = 0$; esta última expresión no tiene sentido.

Pared diatérmica móvil y condiciones de equilibrio mecánico

Ahora n_1 y n_2 son fijos, pero las energías y los volúmenes se pueden ajustar por sí mismos. En el equilibrio esperamos que se igualen las temperaturas y las presiones. Vamos a elegir E_1 y V_1 como variables independientes y maximizamos S :

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial E_1} \right)_{E, V, n, V_1, n_1} dE_1 + \left(\frac{\partial S}{\partial V_1} \right)_{E, V, n, E_1, n_1} dV_1 = 0 \quad (8.8)$$

Puesto que dE_1 y dV_1 son independientes, los respectivos coeficientes en (8.8) se deben anular por separado. La anulación del coeficiente de dE_1 nos lleva nuevamente a la condición (8.5). La anulación del coeficiente de dV_1 (usando el hecho que $dV_2 = -dV_1$) nos permite obtener la segunda condición de equilibrio:

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1} \right)_{E_1, n_1} = \left(\frac{\partial S_2}{\partial V_2} \right)_{E_2, n_2} \quad (8.9)$$

Debemos interpretar que esta condición expresa la igualdad de las presiones de ambos subsistemas. En efecto, la ec. (6.4) nos dice que $(\partial S / \partial V)_E = p/T$, y entonces la (8.9), junto con la condición de equilibrio térmico (8.5), implica que $p_1 = p_2$.

Pero igual que en el caso de la temperatura, podemos mirar la (8.9) desde otra óptica. Si adoptamos el punto de vista que la entropía es la magnitud fundamental, podemos usar el resultado (8.9) para *definir* la presión de cada subsistema por medio de

$$p_i \equiv T_i \left(\frac{\partial S_i}{\partial V_i} \right)_{E_i, n_i}, \quad (i = 1, 2) \quad (8.10)$$

Es fácil comprobar que esta definición es equivalente a la definición habitual. También es fácil verificar que si aplicamos el principio del incremento de la entropía al caso en que no hay equilibrio de presiones, la condición $dS > 0$ implica que el sistema que está a la presión más alta se expande, y el sistema que está a la presión más baja se contrae.

Pared diatérmica permeable fija y equilibrio respecto del intercambio de materia

Una pared de este tipo se puede visualizar como un tabique poroso, que puede ser atravesado por las partículas, de manera que n_1 y n_2 pueden variar (la condición (8.2c) implica $dn_2 = -dn_1$) y también puede haber transferencia de calor. La maximización de S respecto de n_1 nos lleva ahora a una nueva condición:

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial n_1} \right)_{E_1, V_1} = \left(\frac{\partial S_2}{\partial n_2} \right)_{E_2, V_2} \quad (8.11)$$

Esta condición expresa el equilibrio con respecto a la *transferencia de materia* entre los dos subsistemas, y es importante para estudiar el equilibrio de sistemas que contienen varias fases (como agua en equilibrio con su vapor, etc.) y en los cuales se producen reacciones químicas.

El potencial químico y el equilibrio respecto del intercambio de materia

Hasta ahora tratamos siempre sistemas cerrados, esto es, sistemas que no intercambian materia con el exterior. Ahora generalizaremos las relaciones termodinámicas para incluir también los sistemas abiertos.

Consideraremos primero un sistema de un solo componente. Procediendo de manera análoga a como lo hicimos para la temperatura y la presión, podemos usar la condición (8.11) como punto de partida para definir una *nueva magnitud* de los subsistemas, que llamaremos el *potencial químico* (o electroquímico) μ , mediante la relación

$$\mu_i \equiv -T_i \left(\frac{\partial S_i}{\partial n_i} \right)_{E_i, V_i} \quad (8.12)$$

y entonces la (8.11) dice que el equilibrio respecto de la transferencia de materia requiere

$$\mu_1 = \mu_2 \quad (8.13)$$

Antes de considerar las consecuencias de la condición (8.13) conviene extender las relaciones termodinámicas que introdujimos en los capítulos precedentes para el caso de sistemas abiertos. Consideraremos por el momento uno solo de los subsistemas y por lo tanto omitiremos el subíndice i para $S = S(E, V, n)$. Usando (8.6), (8.10) y (8.12), tenemos que:

8. Condiciones de equilibrio y otros desarrollos analíticos

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,n} dE + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E,n} dV + \left(\frac{\partial S}{\partial n} \right)_{E,V} dn = \frac{1}{T} dE + \frac{p}{T} dV - \frac{\mu}{T} dn \quad (8.14)$$

y mediante un pequeño arreglo podemos escribir

$$dE = TdS - pdV + \mu dn \quad (8.15)$$

Esta ecuación es la generalización de la relación termodinámica fundamental (7.2) donde se combinan la Primera y la Segunda Ley, para un sistema en el cual la cantidad de materia no se mantiene fija.

De la ec. (8.15) se ve que el potencial químico se puede expresar de diversas formas, dependiendo de cuáles de las variables E , S , V se mantengan constantes. También se pueden introducir, como hicimos en el Capítulo 7, los demás potenciales termodinámicos H , F y G . Dejamos a cargo del lector verificar que las generalizaciones de las ecs. (7.23)-(7.25) son:

$$dH = TdS + Vdp + \mu dn \quad (8.16)$$

$$dF = -SdT - pdV + \mu dn \quad (8.17)$$

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dn \quad (8.18)$$

de donde resulta que

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial n} \right)_{S,V} = \left(\frac{\partial H}{\partial n} \right)_{S,p} = \left(\frac{\partial F}{\partial n} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,p} \quad (8.19)$$

Se ve que μ es siempre la derivada con respecto de n .

Consideremos ahora un sistema aislado con r componentes ($i = 1, \dots, r$). Supongamos dividirlo en dos partes, como antes. De manera semejante a como procedimos antes, podemos considerar el equilibrio de los dos subsistemas suponiendo que están separados por una pared rígida y diatérmica, permeable a la sustancia j e impermeable a las demás, de modo que $n_{j,1}, n_{j,2}$ pueden variar (con la condición $dn_{j,2} = -dn_{j,1}$). La maximización de S respecto de $n_{j,1}$ nos lleva ahora a una nueva condición:

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial n_{j,1}} \right)_{E_1, V_1, n_{1,1}, \dots, n_{j-1,1}, n_{j+1,1}, \dots, n_{r,1}} = \left(\frac{\partial S_2}{\partial n_{j,2}} \right)_{E_2, V_2, n_{1,2}, \dots, n_{j-1,2}, n_{j+1,2}, \dots, n_{r,2}} \quad (8.20)$$

Podemos definir el potencial químico $\mu_{j,i}$ de la sustancia j en el subsistema i mediante la relación

$$\mu_{j,i} \equiv -T_i \left(\frac{\partial S_i}{\partial n_{j,i}} \right)_{E_i, V_i, n_{1,i}, \dots, n_{j-1,i}, n_{j+1,i}, \dots, n_{r,i}} \quad (8.21)$$

y entonces la (8.20) dice que:

el equilibrio respecto de la transferencia de materia de la sustancia j requiere

$$\mu_{j,1} = \mu_{j,2} \quad (8.22)$$

Las relaciones termodinámicas para sistemas abiertos

Es fácil ver que las relaciones termodinámicas (8.14)-(8.18) se pueden generalizar para nuestro sistema de r componentes (consideramos por el momento uno solo de los subsistemas y por lo tanto omitimos el subíndice i para $S = S(E, V, n_1, \dots, n_r)$). Para aligerar la notación vamos a omitir los subscriptos que indican qué variables del conjunto E, V, n_1, \dots, n_r se mantienen constantes al calcular las derivadas parciales, dando por sobreentendido que cuando se toma la derivada parcial respecto de una de ellas, las demás se mantienen constantes. Tendremos entonces que

$$dS = \frac{\partial S}{\partial E} dE + \frac{\partial S}{\partial V} dV + \sum_{j=1}^r \frac{\partial S}{\partial n_j} dn_j = \frac{1}{T} dE + \frac{p}{T} dV + \sum_{j=1}^r \frac{\mu_j}{T} dn_j \quad (8.23)$$

de donde podemos obtener

$$dE = TdS - pdV + \sum_{j=1}^r \mu_j dn_j \quad (8.24)$$

$$dH = TdS + Vdp + \sum_{j=1}^r \mu_j dn_j \quad (8.25)$$

$$dF = -SdT - pdV + \sum_{j=1}^r \mu_j dn_j \quad (8.26)$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{j=1}^r \mu_j dn_j \quad (8.27)$$

de donde resulta que

$$\mu_j = \frac{\partial E}{\partial n_j} = \frac{\partial H}{\partial n_j} = \frac{\partial F}{\partial n_j} = \frac{\partial G}{\partial n_j} \quad (8.28)$$

De (8.21) y (8.28) se observa que *el potencial químico de una dada especie depende, en general, de las demás especies presentes en el sistema.*

Si el sistema consiste de una única fase de un solo componente, $G(T, p, n)$ es proporcional a n :

$$G(T, p, n) = nG(T, p, 1) \equiv n\tilde{g}(T, p) \quad (8.29)$$

donde

$$\tilde{g}(T, P) = \frac{1}{n} G(T, p, n) \quad (8.30)$$

8. Condiciones de equilibrio y otros desarrollos analíticos

es la correspondiente *función de Gibbs molar*. De las ecs. (8.19) y (8.30) se desprende que *en este caso particular*

$$\mu = \tilde{g}(T, p) \quad (8.31)$$

es decir, el potencial químico es simplemente la función de Gibbs molar. Pero se debe observar que la (8.29) y la (8.31) valen solamente para un sistema homogéneo de un solo componente, de manera que (8.31) *no vale en general*.

La ecuación fundamental y las ecuaciones de estado de un sistema

La relación

$$S = S(E, V, n_1, \dots, n_r) \quad (8.32)$$

expresa la entropía como función de los parámetros extensivos del sistema. La podemos también escribir en la forma equivalente

$$E = E(S, V, n_1, \dots, n_r) \quad (8.33)$$

Esta ecuación contiene toda la información termodinámica imaginable acerca del sistema, pues si conocemos $E = E(S, V, n_1, \dots, n_r)$ podemos deducir a partir de ella *todas* las propiedades termodinámicas del sistema. Por este motivo se la denomina *ecuación fundamental*.

La diferencial primera de la ecuación fundamental es

$$dE = \frac{\partial E}{\partial S} dS + \frac{\partial E}{\partial V} dV + \sum_{j=1}^r \frac{\partial E}{\partial n_j} dn_j \quad (8.34)$$

Las derivadas parciales que aparecen en esta ecuación son los *parámetros intensivos* del sistema:

$$T = \frac{\partial E}{\partial S} \quad , \quad p = -\frac{\partial E}{\partial V} \quad , \quad \mu_j = \frac{\partial E}{\partial n_j} \quad (8.35)$$

La temperatura, la presión y los potenciales químicos son también funciones de S, V, n_1, \dots, n_r , porque son derivadas parciales de una función de S, V, n_1, \dots, n_r . Tenemos así una serie de relaciones funcionales

$$T = T(S, V, n_1, \dots, n_r) \quad (8.36)$$

$$p = p(S, V, n_1, \dots, n_r) \quad (8.37)$$

$$\mu_j = \mu_j(S, V, n_1, \dots, n_r) \quad (8.38)$$

que expresan los parámetros intensivos en términos de los parámetros extensivos independientes. Estas relaciones se denominan *ecuaciones de estado*. Observemos que la ecuación de estado

$p = p(T, V, n)$ de la que hemos hablado cuando tratamos sistemas de un solo componente se obtiene eliminando S entre la (8.36) y la (8.37).

Conocer *una única* ecuación de estado *no* implica el conocimiento completo de las propiedades termodinámicas del sistema. Pero se puede ver que conocer *todas* las ecuaciones de estado de un sistema es *equivalente* a conocer su ecuación fundamental, y por consiguiente nos da un conocimiento termodinámico completo.

Las relaciones de Euler

La relación fundamental $E = E(S, V, n_1, \dots, n_r)$ es una función *homogénea del primer orden* de las variables extensivas S, V, n_1, \dots, n_r . Esto es, para cualquier valor de λ se cumple que

$$E(\lambda S, \lambda V, \lambda n_1, \dots, \lambda n_r) = \lambda E(S, V, n_1, \dots, n_r) \quad (8.39)$$

La homogeneidad de E tiene una importante consecuencia que nos permite obtener relaciones útiles, como veremos en seguida. Si derivamos la (8.39) respecto de λ obtenemos:

$$\begin{aligned} \frac{\partial E(\lambda S, \lambda V, \lambda n_1, \dots, \lambda n_r)}{\partial(\lambda S)} \frac{\partial(\lambda S)}{\partial \lambda} + \frac{\partial E(\lambda S, \lambda V, \lambda n_1, \dots, \lambda n_r)}{\partial(\lambda V)} \frac{\partial(\lambda V)}{\partial \lambda} + \\ \sum_{j=1}^r \frac{\partial E(\lambda S, \lambda V, \lambda n_1, \dots, \lambda n_r)}{\partial(\lambda n_j)} \frac{\partial(\lambda n_j)}{\partial \lambda} = E(S, V, n_1, \dots, n_r) \end{aligned} \quad (8.40)$$

o sea

$$\begin{aligned} \frac{\partial E(\lambda S, \lambda V, \lambda n_1, \dots, \lambda n_r)}{\partial(\lambda S)} S + \frac{\partial E(\lambda S, \lambda V, \lambda n_1, \dots, \lambda n_r)}{\partial(\lambda V)} V + \\ \sum_{j=1}^r \frac{\partial E(\lambda S, \lambda V, \lambda n_1, \dots, \lambda n_r)}{\partial(\lambda n_j)} n_j = E(S, V, n_1, \dots, n_r) \end{aligned} \quad (8.41)$$

Esta relación se cumple para cualquier valor de λ , en particular para $\lambda = 1$, en cuyo caso toma la forma:

$$\frac{\partial E}{\partial S} S + \frac{\partial E}{\partial V} V + \sum_{j=1}^r \frac{\partial E}{\partial n_j} n_j = E \quad (8.42)$$

o sea, recordando las (8.35):

$$E = TS - pV + \sum_{j=1}^r \mu_j n_j \quad (8.43)$$

La relación (8.42), o la (8.43) es la particularización para la Termodinámica del teorema de Euler para las funciones homogéneas del primer orden. Por ese motivo la (8.43) se llama *relación de Euler*. De (8.43) obtenemos las siguientes relaciones de Euler:

$$H = E + pV = TS + \sum_{j=1}^r \mu_j n_j \quad (8.44)$$

8. Condiciones de equilibrio y otros desarrollos analíticos

$$F = E - TS = -pV + \sum_{j=1}^r \mu_j n_j \quad (8.45)$$

$$G = E - TS + pV = \sum_{j=1}^r \mu_j n_j \quad (8.46)$$

La relación de Gibbs-Duhem

Hemos formulado en este capítulo criterios de equilibrio donde intervienen la temperatura, la presión y los potenciales químicos. Cada uno de estos parámetros intensivos aparece en la teoría de un modo similar; de hecho el formalismo es simétrico respecto de los diversos parámetros intensivos. Sin embargo, si bien tenemos una imagen intuitiva de los conceptos de temperatura y presión, en el caso de los potenciales químicos carecemos de ella, al menos en cierta medida. En este sentido es importante observar que los parámetros intensivos *no son todos independientes*. Existe una relación entre ellos, y para un sistema de un solo componente, μ es función de T y p . La existencia de una relación entre los parámetros intensivos es una consecuencia del carácter homogéneo de primer orden de la relación fundamental $E = E(S, V, n_1, \dots, n_r)$. Para un sistema de un solo componente esta propiedad permite que la relación $E = E(S, V, n)$ se escriba en la forma $\tilde{e} = \tilde{e}(\tilde{s}, \tilde{v})$. Por consiguiente, cada uno de los tres parámetros intensivos T , p y μ es también función de \tilde{s} , \tilde{v} . Si eliminamos \tilde{s} , \tilde{v} entre las tres ecuaciones de estado obtenemos la relación entre T , p y μ .

El argumento se puede extender al caso general. Supongamos tener una ecuación fundamental $E = E(S, V, n_1, \dots, n_r)$ en $r + 2$ variables extensivas, que dan a su vez las $r + 2$ ecuaciones de estado (8.36)-(8.38). Ahora bien, el hecho que la ecuación fundamental es homogénea del primer orden implica que las ecuaciones de estado son homogéneas de orden cero. Por lo tanto, si multiplicamos cada uno de los parámetros extensivos independientes por la cantidad λ las ecuaciones de estado no se modifican, esto es:

$$T(\lambda S, \lambda V, \lambda n_1, \dots, \lambda n_r) = T(S, V, n_1, \dots, n_r) \quad (8.47)$$

$$p(\lambda S, \lambda V, \lambda n_1, \dots, \lambda n_r) = p(S, V, n_1, \dots, n_r) \quad (8.48)$$

$$\mu_j(\lambda S, \lambda V, \lambda n_1, \dots, \lambda n_r) = \mu_j(S, V, n_1, \dots, n_r) \quad (8.49)$$

Si ahora elegimos el parámetro λ como (por ejemplo) $1/n_r$ tendremos:

$$T = T(S/n_r, V/n_r, n_1/n_r, \dots, 1) \quad (8.50)$$

$$p = p(S/n_r, V/n_r, n_1/n_r, \dots, 1) \quad (8.51)$$

$$\mu_j = \mu_j(S/n_r, V/n_r, n_1/n_r, \dots, 1) \quad (8.52)$$

8. Condiciones de equilibrio y otros desarrollos analíticos

Estos resultados muestran que cada uno de los $r + 2$ parámetros intensivos es función de exactamente $r + 1$ variables. Si eliminamos estas $r + 1$ variables entre las $r + 2$ ecuaciones obtendremos la relación deseada entre los parámetros intensivos.

Para encontrar la relación funcional entre el conjunto de parámetros intensivos en forma explícita hace falta conocer la forma explícita de la ecuación fundamental del sistema, que es diferente para cada sistema. Pero dada la ecuación fundamental, el procedimiento es evidente y sigue los pasos que hemos indicado.

A partir de la relación de Euler se puede encontrar directamente una forma *diferencial* de la relación entre los parámetros intensivos, que se conoce como *relación de Gibbs-Duhem*. Para eso diferenciamos la (8.43) y encontramos

$$dE = TdS + SdT - pdV - Vdp + \sum_{j=1}^r \mu_j dn_j + \sum_{j=1}^r n_j d\mu_j \quad (8.53)$$

pero de la (8.24) sabemos que

$$dE = TdS - pdV + \sum_{j=1}^r \mu_j dn_j \quad (8.54)$$

Restando esta ecuación de la (8.53) obtenemos la relación de Gibbs-Duhem:

$$SdT - Vdp + \sum_{j=1}^r n_j d\mu_j = 0 \quad (8.55)$$

En particular, para un sistema simple de un solo componente tenemos:

$$SdT - Vdp + nd\mu = 0 \quad (8.56)$$

o bien

$$d\mu = -\tilde{s}dT + \tilde{v}dp \quad (8.57)$$

que muestra cómo depende la variación del potencial químico de las variaciones de temperatura y de presión.

La relación de Gibbs-Duhem es una relación diferencial. Para integrarla, y obtener la relación en forma explícita hay que conocer las ecuaciones de estado que nos permiten escribir los valores de las magnitudes extensivas en función de las magnitudes intensivas, o viceversa.

El número de parámetros intensivos que se pueden variar en forma independiente se denomina *número de grados de libertad termodinámicos* del sistema. Un sistema simple de r componentes tiene $r + 1$ grados de libertad.

Tercera Ley de la Termodinámica

Para completar nuestra exposición del formalismo conviene aquí mencionar la *Tercera Ley*. Hay muchos enunciados diferentes de esta Ley, no del todo equivalentes entre sí. El que daremos a continuación se debe a Planck:

Enunciado de Planck de la Tercera Ley:

la entropía de cualquier sistema se puede considerar nula en el estado para el cual

$$\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{V, n_1, \dots, n_r} = 0$$

esto es, en el cero de temperatura.

Históricamente, la Tercera Ley (o *postulado de Nernst*, como también se la llama) fue el último de los postulados en ser aceptado, debido a que es inconsistente con la mecánica estadística clásica; por eso recién cuando se desarrollaron las estadísticas cuánticas fue valorado adecuadamente. La mayor parte de la Termodinámica no requiere usar este postulado. Volveremos sobre él en el Capítulo 14.

El gas ideal monoatómico

Para ilustrar algunos aspectos del formalismo, vamos a considerar el gas ideal monoatómico (un caso especial de los gases ideales generales), que se caracteriza por las ecuaciones

$$pV = nRT \quad (8.58)$$

$$E = \frac{3}{2} nRT \quad (8.59)$$

Queremos encontrar la ecuación fundamental de este sistema. Puesto que en las ecuaciones (8.58) y (8.59) figuran los parámetros intensivos p y T , ninguna de ellas es la ecuación fundamental, sino que ambas son simplemente ecuaciones de estado. Los parámetros extensivos que aparecen en esas ecuaciones son E , V y n , por lo que podemos ver que están expresadas en la representación entrópica, en la cual la ecuación fundamental es $S = S(E, V, n)$. Las ecuaciones se pueden escribir entonces de forma más conveniente como

$$\frac{1}{T} = \frac{3}{2} R \frac{n}{E} = \frac{3}{2} \frac{R}{\tilde{e}} \quad (8.60)$$

$$\frac{p}{T} = R \frac{n}{V} = \frac{R}{\tilde{v}} \quad (8.61)$$

La tercera ecuación de estado tendría la forma

$$\frac{\mu}{T} = \frac{\mu}{T}(E, V, n) = \frac{\mu}{T}(\tilde{e}, \tilde{v}) \quad (8.62)$$

Si conociéramos esta última ecuación de estado, bastaría sustituir las tres ecuaciones (8.60)-(8.62) en la relación de Euler

$$S = \left(\frac{1}{T}\right)E + \left(\frac{p}{T}\right)V - \left(\frac{\mu}{T}\right)n \quad (8.63)$$

8. Condiciones de equilibrio y otros desarrollos analíticos

y tendríamos la ecuación fundamental que buscamos. Nuestro problema es entonces hallar la tercera ecuación de estado. La relación entre los parámetros intensivos viene dada por la relación de Gibbs-Duhem (8.57), que se puede escribir de la forma

$$d\left(\frac{\mu}{T}\right) = \tilde{e}d\left(\frac{1}{T}\right) + \tilde{v}d\left(\frac{p}{T}\right) \quad (8.64)$$

Podemos calcular $d(1/T)$ y $d(p/T)$ a partir de las (8.60) y (8.61) y resulta finalmente:

$$d\left(\frac{\mu}{T}\right) = \tilde{e}\left(-\frac{3}{2}\frac{R}{\tilde{e}^2}\right)d\tilde{e} + \tilde{v}\left(-\frac{R}{\tilde{v}^2}\right)d\tilde{v} = -\frac{3}{2}\frac{R}{\tilde{e}}d\tilde{e} - \frac{R}{\tilde{v}}d\tilde{v} \quad (8.65)$$

La tercera ecuación de estado se puede calcular integrando esta ecuación. El resultado es:

$$\frac{\mu}{T} - \left(\frac{\mu}{T}\right)_0 = -\frac{3}{2}R\ln\frac{\tilde{e}}{\tilde{e}_0} - R\ln\frac{\tilde{v}}{\tilde{v}_0} \quad (8.66)$$

Aquí \tilde{e}_0 y \tilde{v}_0 son los parámetros de un estado de referencia y $(\mu/T)_0$ es una constante de integración indeterminada. Introduciendo nuestras tres ecuaciones de estado en la ecuación de Euler encontramos directamente que

$$S = \frac{n}{n_0}S_0 + nR\left[\left(\frac{E}{E_0}\right)^{3/2}\left(\frac{V}{V_0}\right)\left(\frac{n}{n_0}\right)^{-5/2}\right] \quad (8.67)$$

donde

$$S_0 = \frac{5}{2}n_0R - n_0\left(\frac{\mu}{T}\right)_0 \quad (8.68)$$

La ec. (8.67) es la ecuación fundamental deseada. Si se conociera la constante de integración S_0 esa ecuación contendría toda la información termodinámica posible acerca del gas ideal monoatómico.

Este análisis se podría haber abreviado si hubiéramos integrado directamente la ecuación

$$d\tilde{s} = \frac{1}{T}d\tilde{e} + \frac{p}{T}d\tilde{v} \quad (8.69)$$

en vez de calcular primero la tercera ecuación de estado. En este caso obtendríamos de (8.69), (8.60) y (8.61) que

$$d\tilde{s} = \frac{3}{2}\frac{R}{\tilde{e}}d\tilde{e} + \frac{R}{\tilde{v}}d\tilde{v} \quad (8.70)$$

de donde resulta por integración directa

$$\tilde{s} = \tilde{s}_0 + R\left[\left(\frac{\tilde{e}}{\tilde{e}_0}\right)^{3/2}\left(\frac{\tilde{v}}{\tilde{v}_0}\right)\right] \quad ((8.71)$$

que es equivalente a la (8.67). Se puede observar que la ecuación fundamental (8.67) (o la (8.71)) viola la Tercera Ley. Esto se debe a que, en realidad, las ecuaciones (8.58) y (8.59) son sólo aproximaciones de las ecuaciones de estado verdaderas, y valen únicamente en la región de altas temperaturas. Por lo tanto la ecuación fundamental que obtuvimos a partir de ellas es una aproximación de la ecuación fundamental verdadera, que vale en la región de alta temperatura. En tanto y en cuanto apliquemos la ecuación fundamental aproximada sólo a temperaturas altas, no tenemos que preocuparnos por la aparente violación de la Tercera Ley.

El principio entrópico para un sistema que interactúa con el ambiente

Vamos a generalizar los resultados que obtuvimos para un sistema aislado para deducir criterios de equilibrio para sistemas que interactúan con el ambiente de alguna manera específica.

Recordamos que para un sistema aislado, en cualquier cambio de un estado 1 a un estado 2 la entropía no puede disminuir, es decir

$$\Delta S = S_2 - S_1 \geq 0 \quad (8.72)$$

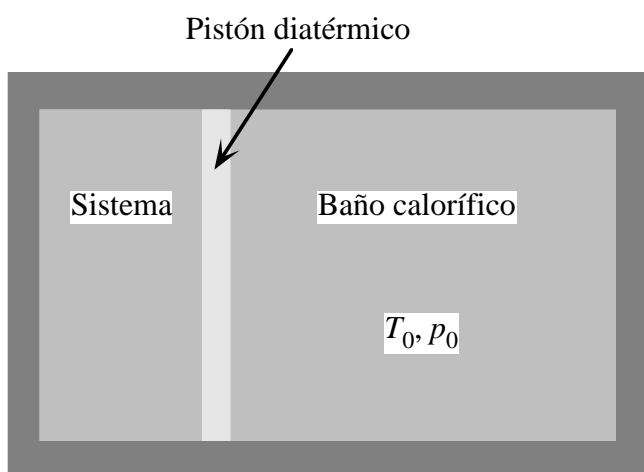


Fig. 8.2. Sistema en contacto térmico y mecánico con un baño calorífico, pero no necesariamente en equilibrio de temperatura y presión con él. El baño calorífico es tan grande que su temperatura y su presión no cambian a medida que se transfiere calor al sistema y el pistón se mueve.

donde el signo = corresponde a un cambio reversible, y el signo > a un cambio irreversible. Consideremos ahora el sistema aislado compuesto de la Fig. 8.2, que consiste de un sistema acoplado tanto térmica como mecánicamente con un baño calorífico. Vamos a suponer que el baño calorífico es tan grande que su temperatura T_0 y su presión p_0 se mantienen constantes a pesar de la transferencia de calor a través del pistón diatérmico y a pesar del movimiento de éste.

Vamos a considerar una situación en que el sistema y el baño no están necesariamente en equilibrio térmico y mecánico. Incluso podemos admitir que el sistema no tenga una temperatura uniforme o una presión uniforme.

Obsérvese que las condiciones que estamos considerando corresponden a las que existen en muchos experimentos, en los cuales el sistema está en contacto térmico con la atmósfera y sujeto a la presión atmosférica.

Si S es la entropía del sistema y S_0 la del baño térmico, se tendrá

$$S_c = S + S_0 \quad (8.73)$$

donde S_c indica la entropía del sistema compuesto (aislado). Por lo tanto, para cualquier cambio de estado del sistema compuesto, de la (8.72) tendremos

$$\Delta S_c = \Delta S + \Delta S_0 \geq 0 \quad (8.74)$$

8. Condiciones de equilibrio y otros desarrollos analíticos

Supongamos que en este cambio se transfiere al sistema una cantidad de calor Q desde el baño calorífico, y que el sistema sufre un cambio de volumen ΔV . Debido al tamaño muy grande del baño calorífico, su temperatura T_0 y su presión p_0 se mantienen constantes, por lo tanto el proceso es reversible para el baño calorífico y entonces

$$\Delta S_0 = -\frac{Q}{T_0} \quad (8.75)$$

La (8.74) queda entonces:

$$\Delta S - \frac{Q}{T_0} \geq 0 \quad (8.76)$$

Aplicando la Primera Ley al sistema, tenemos

$$\Delta E = Q - p_0 \Delta V \quad (8.77)$$

Donde $p_0 \Delta V$ es el trabajo que se ha producido en el baño térmico debido a la expansión sufrida por el sistema. Si eliminamos Q en (8.76) por medio de la (8.77) resulta:

$$\Delta S - \frac{\Delta E + p_0 \Delta V}{T_0} \geq 0 \quad (8.78)$$

Este es nuestro resultado final, y es la extensión del principio del aumento de la entropía (8.1) a un sistema rodeado por un medio a temperatura T_0 y presión p_0 constantes. La ec. (8.78) da un criterio para la dirección de los procesos naturales y para el equilibrio. Para un sistema totalmente aislado donde $\Delta E = 0$ y $\Delta V = 0$, la ec (8.78) se reduce a $\Delta S \geq 0$, que es la condición original (8.1).

Observamos que en general la (8.78) no sólo depende del sistema, sino también de sus alrededores. Sólo en casos especiales depende del sistema únicamente. Por ejemplo, si consideramos procesos isotérmicos a una temperatura igual a la del ambiente ($T = T_0$) y que mantienen constante el volumen del sistema ($\Delta V = 0$), la (8.78) queda

$$\Delta S - \frac{\Delta E}{T} \geq 0 \quad (8.79)$$

que depende solamente del sistema.

De la ec (8.78) se deducen fácilmente las condiciones de equilibrio bajo una variedad de restricciones. Estas condiciones de equilibrio se expresan de una manera concisa en términos de la *disponibilidad* D , definida por:

$$D \equiv E + p_0 V - T_0 S \quad (8.80)$$

que es, naturalmente, una propiedad del sistema y su *medio ambiente*. En términos de D , la (8.78) se escribe como:

$$\Delta D \leq 0 \quad (8.81)$$

es decir, *la disponibilidad de un sistema en un ambiente dado tiende a decrecer*. Esta es la dirección de los procesos naturales, y D tiene su valor mínimo en el equilibrio, cuando ya no pueden ocurrir más cambios naturales. El signo = en (8.81) corresponde a procesos reversibles.

Vamos a aplicar ahora estos resultados generales a sistemas bajo condiciones diversas.

Equilibrio de un sistema de volumen constante en un baño calorífico

Si nuestro sistema evoluciona a volumen constante, y la temperatura de los estados inicial y final es la misma que la del baño calorífico ($T = T_0$), tendremos que

$$\Delta D = \Delta E - T\Delta S = \Delta(E - TS) = \Delta F \leq 0 \quad (8.82)$$

Donde $F = E - TS$ es la función de Helmholtz que definimos en el Capítulo 7, y el signo = corresponde a un proceso reversible. Para este tipo de procesos la disponibilidad (que en general depende del sistema y su medio ambiente) es una propiedad del sistema únicamente. Ya obtuvimos el resultado (8.82) anteriormente, en la ec. (8.79). En esa ocasión consideramos un proceso isotérmico en que el sistema está a la misma temperatura $T = T_0$ en *todo* momento. Pero esa restricción es innecesaria. En realidad sólo hace falta que *los estados inicial y final* correspondan a la misma temperatura $T = T_0$, pues *durante* el proceso la temperatura puede cambiar. Es frecuente que esto suceda en la práctica. Consideremos por ejemplo una reacción química $A + B \rightarrow AB$; las dos sustancias A y B están en un recipiente de volumen fijo sumergido en un baño calorífico a la temperatura T e inicialmente están separadas por una división y se encuentran a la temperatura T . Al quitar la división se produce la reacción química, que puede liberar calor de modo que el sistema se calienta. Eventualmente la reacción termina y el sistema se enfría hasta recuperar la temperatura T , entregando el exceso de energía al baño calorífico.

Del mismo modo que basta que *los estados inicial y final* correspondan a la misma temperatura y no hace falta que el proceso sea isotérmico para que valga la (8.82), también basta que los volúmenes inicial y final sean el mismo, esto es $\Delta V = V_2 - V_1 = 0$ y se admite que el volumen varíe durante las etapas intermedias del proceso.

Lo que hemos dicho aquí acerca de los cambios de temperatura y volumen vale en general para la condición (8.81) pues ésta trata sólo con los valores iniciales y finales de funciones de estado, y *no* se refiere a las etapas intermedias del proceso.

De la ec. (8.82) resulta que:

Si un sistema tiene un volumen constante y una temperatura inicial T y está en contacto con un baño calorífico a la misma temperatura T , los cambios espontáneos ocurren en el sentido de hacer decrecer la función de Helmholtz. Por lo tanto el equilibrio corresponde al mínimo de la energía libre de Helmholtz.

Equilibrio de un sistema a presión constante en un baño calorífico

Si el sistema evoluciona de modo que en los estados inicial y final la presión y la temperatura son las mismas que las del baño calorífico ($p = p_0$ y $T = T_0$), tendremos que

$$\Delta D = \Delta E + p\Delta V - T\Delta S = \Delta(E + pV - TS) = \Delta G \leq 0 \quad (8.83)$$

donde $G = E + pV - TS$ es la función de Gibbs que definimos en el Capítulo 7 (el signo = corresponde a un proceso reversible). Vemos así que igual que en el caso anterior, en este tipo de procesos la disponibilidad es una propiedad del sistema únicamente. La (8.83) nos dice que

Durante los procesos naturales de un sistema a temperatura y presión constantes, la función de Gibbs decrece, y es mínima en el equilibrio.

Equilibrio de un sistema térmicamente aislado y a presión constante

Si el sistema está térmicamente aislado y evoluciona de modo que en los estados inicial y final la presión es igual a la del ambiente ($p = p_0$), tendremos de (8.77) que

$$\Delta E = -p\Delta V \quad (8.84)$$

o sea que

$$\Delta(E + pV) = \Delta H = 0 \quad (8.85)$$

Donde H es la entalpía. De la (8.78) obtenemos que en estos procesos

$$\Delta S \geq 0 \quad (8.86)$$

Vemos entonces que, al igual que para un sistema totalmente aislado, los procesos espontáneos de un sistema térmicamente aislado que evoluciona a presión constante incrementan la entropía, y otra vez el equilibrio corresponde a la entropía máxima, pero ahora con la condición subsidiaria $H = \text{cte.}$ en vez de $E = \text{cte.}$

Trabajo máximo

Consideremos nuevamente un sistema en un ambiente de una temperatura T_0 y una presión p_0 , pero no necesariamente en equilibrio térmico y mecánico con él. A partir de la ec (8.78) y de la Primera Ley obtenemos que para cualquier transformación del sistema en su medio ambiente se tendrá

$$T_0\Delta S \geq \Delta E + W \quad (8.87)$$

Donde W es el trabajo que se ha producido en el ambiente debido a la expansión del sistema. Previamente se consideró el caso $\Delta V = 0$ y $W = p_0\Delta V$ (todo el trabajo realizado por el sistema es efectuado contra la atmósfera circundante).

Tenemos una situación más interesante si, además de acoplar el sistema a los alrededores, también lo acoplamos mecánicamente con un segundo sistema (que llamaremos *cuerpo*) que está aislado térmicamente. El sistema puede realizar trabajo sobre el cuerpo, de modo que W , el trabajo total realizado por el sistema consta de dos partes: en primer lugar el trabajo $p_0\Delta V$ efectuado contra la atmósfera, y en segundo lugar el trabajo realizado sobre el cuerpo que indicamos con W_u . Este último es el *trabajo útil* realizado por el sistema (el que podemos aprovechar) por contraposición con el trabajo *inútil* (aunque inevitable) realizado por el sistema al expandirse contra la atmósfera circundante. Tendremos entonces:

$$W = p_0\Delta V + W_u \quad (8.88)$$

8. Condiciones de equilibrio y otros desarrollos analíticos

Sustituyendo la (8.88) en la (8.87) obtenemos

$$W_u \leq -(\Delta E + p_0 \Delta V - T_0 \Delta S) = -\Delta D \quad (8.89)$$

Por lo tanto en un cambio bien definido en un medio ambiente dado, el máximo trabajo útil que puede realizar el sistema se obtiene en un cambio reversible y está dado por la disminución correspondiente de la disponibilidad:

$$(W_u)_{\max} = -\Delta D \quad (8.90)$$

La deducción de la desigualdad (8.89) se puede generalizar si además del trabajo $p_0 \Delta V$ se realiza más trabajo inútil, por ejemplo contra fuerzas de rozamiento; en este caso la desigualdad (8.89) se hace más marcada.

Si en los estados inicial y final del proceso el sistema tiene el mismo volumen ($\Delta V = 0$) y la misma temperatura, igual a la del ambiente ($T = T_0$) la (8.90) queda

$$(W_u)_{\max} = -\Delta F \quad (8.91)$$

Entonces, en estas condiciones, el máximo trabajo útil se obtiene en un proceso reversible y es igual a la disminución de la energía libre de Helmholtz del sistema. Se debe notar que no hace falta suponer que el volumen y la temperatura se mantengan constantes a lo largo del proceso, es suficiente que en los estados inicial y final esas variables tomen los valores prescriptos.

De igual manera, si en los estados inicial y final del proceso el sistema tiene la misma presión y la misma temperatura, iguales a las del ambiente ($p = p_0$, $T = T_0$), la (8.90) queda

$$(W_u)_{\max} = -\Delta G \quad (8.92)$$

y entonces el máximo trabajo útil se obtiene en un cambio reversible y es igual a la disminución de la función de Gibbs del sistema. A semejanza del caso anterior, no hace falta suponer que la presión y la temperatura se mantengan constantes a lo largo del proceso, basta que en los estados inicial y final esas variables tomen los valores indicados.

Para ilustrar el concepto del máximo trabajo útil, consideremos un sistema térmicamente aislado y que evoluciona a volumen constante, que consta de dos cuerpos idénticos que inicialmente están a temperaturas T_1 y T_2 . Cualquier trabajo ganado a partir de este sistema se tendrá que compensar por medio de una correspondiente disminución de su energía. El trabajo máximo corresponderá entonces a la máxima disminución de la energía, esto es a la mínima temperatura final posible. Pero la temperatura final no se puede hacer tan baja como se quiera, porque se violaría la Segunda Ley (recordar el enunciado de Kelvin). Por la (8.89) se sabe que el resultado óptimo se logra con un proceso reversible, es decir a entropía constante, porque el sistema está aislado térmicamente y tiene un volumen constante. Por la ec (8.90) tenemos

$$(W_u)_{\max} = -(\Delta E)_{S,V} \quad (8.93)$$

Para un proceso a entropía constante, los cambios de entropía de los dos cuerpos se deben compensar, es decir:

8. Condiciones de equilibrio y otros desarrollos analíticos

$$dS = C_V \left(\frac{dT'}{T'} + \frac{dT''}{T''} \right) = 0 \quad (8.94)$$

Aquí T' y T'' indican las temperaturas de los cuerpos y C_V es la capacidad calorífica a volumen constante de cualquiera de ellos (son idénticos, y además vamos a suponer que C_V se mantiene constante). Integrando la (8.94) se ve que el producto $T'T''$ se mantiene constante durante el proceso y por lo tanto es igual al valor inicial T_1T_2 , de modo que la temperatura final del sistema es $T_f = \sqrt{T_1T_2}$. Por lo tanto el trabajo útil máximo es

$$(W_u)_{\max} = C[(T_1 + T_2) - 2\sqrt{T_1T_2}] \quad (8.95)$$

y es siempre positivo. Si los dos cuerpos se pusieran en contacto térmico sin extraer trabajo alguno, entonces $\Delta W_u = -\Delta E = 0$ y la temperatura final del sistema sería $(T_1 + T_2)/2$ que siempre es superior a la temperatura $T_f = \sqrt{T_1T_2}$ que se alcanza en el proceso reversible.

9. ESTABILIDAD DEL EQUILIBRIO TERMODINÁMICO

Sabemos que en el equilibrio la entropía de un sistema aislado debe ser máxima. Esto implica que para un pequeño apartamiento desde el equilibrio se debe cumplir que $dS = 0$ y que $d^2S < 0$. La primera condición nos dice que la S tiene un valor extremo y en el Capítulo 8 estudiamos sus consecuencias. La segunda condición, que nos asegura que la entropía es máxima, es el requisito para que los equilibrios que estudiamos sean *estables* y queda todavía por investigar. Las consideraciones de estabilidad conducen a algunas de las predicciones más interesantes y significativas de la Termodinámica. Veremos en el Capítulo 11 las consecuencias de la inestabilidad para sistemas simples de un solo componente, es decir las transiciones de fase y los puntos críticos.

El problema de la estabilidad se presenta de dos maneras. Por un lado tenemos la estabilidad *mutua* de dos sistemas, es decir la estabilidad de una distribución predicha de energía, volumen o número de moles entre dos sistemas simples separados por una pared apropiada. Por otro tenemos el problema de la estabilidad *intrínseca*, que se presenta incluso en un sistema simple aislado y puro.

Estabilidad intrínseca de un sistema simple

Consideraremos primero la estabilidad *intrínseca*. Si tenemos un sistema simple aislado y puro, lo podemos imaginar subdividido en dos o más partes, y mediante este artificio lo podemos siempre transformar en un sistema compuesto. De este modo el problema de la estabilidad intrínseca se reconduce a uno de estabilidad mutua. Procediendo de este modo, vamos a aplicar la condición de que el equilibrio de los dos subsistemas imaginarios sea mutuamente estable, y así deduciremos ciertas condiciones matemáticas que debe cumplir la ecuación fundamental de un dado sistema simple homogéneo.

Sea un sistema simple de un solo componente caracterizado por E' , S' , V' y n' . Podemos definir en este sistema una superficie imaginaria, de manera tal que en todo momento contenga n moles de la sustancia. Estos n moles confinados dentro de nuestra hipotética superficie son un subsistema del sistema original, y el material exterior a la superficie constituye el segundo subsistema, que llamaremos complementario (distinguiremos con E'' , etc. las cantidades correspondientes al subsistema complementario). La “pared” que separa ambos subsistemas es diatérmica y no rígida, pero (por definición) impermeable. Para facilitar el análisis supondremos que nuestro subsistema es muy pequeño respecto del sistema original ($n \ll n'$), y por lo tanto también respecto del subsistema complementario, es decir

$$n \ll n'' . \quad (9.1)$$

En términos de cantidades molares (omitimos los \sim sobre las cantidades molares para aligerar la notación) tendremos

$$E' = ne(s, v) + n''e''(s'', v'') \quad (9.2)$$

El número de moles del subsistema es n y el del subsistema complementario es $n'' = n' - n$. Para el volumen tendremos

$$V' = nv + n''v'' \quad (9.3)$$

y para variaciones virtuales del volumen de los subsistemas tendremos

$$ndv + n''dv'' = 0 \quad (9.4)$$

Para aplicar el principio de energía mínima, la entropía total se tiene que mantener constante, esto es

$$S' = ns + n''s'' \quad (9.5)$$

y para variaciones virtuales

$$nds + n''ds'' = 0 \quad (9.6)$$

En virtud de la (9.1) podemos ver que

$$|dv''| \ll |dv| \quad (9.7)$$

y

$$|ds''| \ll |ds| \quad (9.8)$$

lo que nos va a permitir despreciar las potencias superiores de dv'' y ds'' en el análisis.

Supongamos ahora que ocurren cambios virtuales de la entropía y el volumen de los subsistemas. Despreciando términos de orden superior al primero para el subsistema complementario, podemos escribir la correspondiente variación de energía del sistema *total* como

$$\Delta E' = n(de + d^2e + \dots) + n''de'' \quad (9.9)$$

donde

$$de = \frac{\partial e}{\partial s} ds + \frac{\partial e}{\partial v} dv = Tds - pdv \quad (9.10)$$

$$d^2e = \frac{1}{2} [e_{ss}(ds)^2 + 2e_{sv}dsdv + e_{vv}(dv)^2] \quad (9.11)$$

$$de'' = \frac{\partial e''}{\partial s''} ds'' + \frac{\partial e''}{\partial v''} dv'' = T''ds'' - p''dv'' \quad (9.12)$$

y donde, a su vez

$$e_{ss} \equiv \frac{\partial^2 e}{\partial s^2} = \frac{\partial T}{\partial s} = \frac{T}{c_v} \quad (9.13)$$

$$e_{sv} = e_{vs} \equiv \frac{\partial^2 e}{\partial s \partial v} = -\frac{\partial p}{\partial s} = \frac{\partial T}{\partial v} = -\frac{pT\alpha_v}{c_v} \quad (9.14)$$

$$e_{vv} \equiv \frac{\partial^2 e}{\partial v^2} = -\frac{\partial p}{\partial v} = \frac{1}{v\kappa_T} + \frac{p^2 T \alpha_v^2}{c_v} \quad (9.15)$$

La aplicación de este formalismo al sistema compuesto requiere en primer lugar la anulación del término de primer orden $n de + n'' de''$. Esto lleva a la igualdad de temperaturas y presiones entre el subsistema y el subsistema complementario, como ya sabemos.

La estabilidad requiere que los términos del segundo orden sean positivos para cualquier proceso virtual, esto es que se cumpla

$$d^2 e = \frac{1}{2} \left[e_{ss} (ds)^2 + 2e_{sv} ds dv + e_{vv} (dv)^2 \right] > 0 \quad (9.16)$$

para todos los pares posibles de valores de ds y dv excepto el par trivial $ds = dv = 0$, es decir que la forma cuadrática homogénea entre corchetes en (9.16) sea *definida positiva*.

Para diagonalizar nuestra forma cuadrática vamos a introducir en lugar de ds el diferencial de la temperatura:

$$dT = e_{ss} ds + e_{sv} dv \quad (9.17)$$

Resolviendo para ds y sustituyendo en (9.16) resulta

$$d^2 e = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{e_{ss}} (dT)^2 + \left(e_{vv} - \frac{e_{sv}^2}{e_{ss}} \right) (dv)^2 \right] \quad (9.18)$$

Antes de continuar, examinemos el coeficiente de $(dv)^2$. Mirando la ec. (9.18) vemos que

$$\left(e_{vv} - \frac{e_{sv}^2}{e_{ss}} \right) = \left(\frac{\partial^2 e}{\partial v^2} \right)_T \quad (9.19)$$

y con un poco de trabajo (que omitimos para abreviar) se puede mostrar que

$$\left(e_{vv} - \frac{e_{sv}^2}{e_{ss}} \right) = \frac{1}{v\kappa_T} \quad (9.20)$$

Podemos escribir esta expresión en términos de la función de Helmholtz molar

$$f \equiv F/n = e - Ts \quad (9.21)$$

cuyas variables naturales son T y v y se obtiene entonces

$$\left(e_{vv} - \frac{e_{sv}^2}{e_{ss}} \right) = \left(\frac{\partial^2 f}{\partial v^2} \right)_T = - \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T = \frac{1}{v\kappa_T} \quad (9.22)$$

Con este resultado la forma cuadrática (9.18) se escribe como

$$d^2 e = \frac{1}{2} \left[\frac{c_v}{T} (dT)^2 + \frac{1}{v\kappa_T} (dv)^2 \right] \quad (9.23)$$

Criterios de estabilidad y el principio de Le Chatelier

Los criterios de estabilidad, que aseguran que la (9.23) sea definida positiva, son entonces:

$$e_{ss} \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial s} \right)_v = \frac{T}{c_v} > 0 \quad (9.24)$$

y

$$e_{vv} - \frac{e_{sv}^2}{e_{ss}} = f_{vv} = - \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T = \frac{1}{v\kappa_T} > 0 \quad (9.25)$$

Estos dos criterios implican también que

$$e_{vv} = - \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_s = \frac{1}{v\kappa_T} + \frac{p^2 T \alpha_v^2}{c_v} > 0 \quad (9.26)$$

El criterio de estabilidad (9.24) se puede interpretar mejor si dividimos (9.24) por T (que es siempre positiva):

$$\frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial s} = \frac{n}{T} \frac{\partial T}{\partial S} = n \frac{dT}{dQ} > 0 \quad (9.27)$$

se ve entonces que un aporte de calor a un sistema estable tiene que producir un aumento de temperatura.

Por otra parte, el criterio de estabilidad (9.25) nos dice que una expansión isotérmica de un sistema estable tiene que producir una disminución de presión, y viceversa, que una compresión isotérmica tiene que producir un aumento de la presión.

El contenido físico de los dos criterios de estabilidad se conoce como *principio de Le Chatelier*¹:

Principio de Le Chatelier:

los procesos espontáneos inducidos por una desviación desde el equilibrio estable se efectúan en la dirección que tiende a restablecer el equilibrio.

Consideremos por ejemplo dos porciones de un sistema, que tienen temperaturas T_1 y T_2 . Supongamos que se ha producido una perturbación del equilibrio (en el cual $T_1 = T_2$) de modo que T_1 es mayor que T_2 . El proceso espontáneo que ocurrirá será entonces un flujo de calor desde la temperatura más alta T_1 hacia la temperatura más baja T_2 . El principio de Le Chatelier nos dice que este proceso tiende a igualar las temperaturas, reduciendo T_1 y aumentando T_2 . Es decir, se requiere que la cesión de calor tienda a reducir la temperatura y la recepción a aumentarla. Esto es precisamente lo que nos dice el primer criterio de estabilidad (9.24).

El segundo criterio de estabilidad se puede reconducir de forma análoga al principio de Le Chatelier. Por ejemplo, consideremos dos pequeñas porciones del sistema, que imaginamos separa-

¹ Este principio fue enunciado por Henry-Louis Le Chatelier en 1884. En su obra de 1888 *Leyes de estabilidad del equilibrio químico*, Le Chatelier lo aplicó para estudiar el efecto de variaciones de la presión y otras condiciones sobre las reacciones químicas. Sin embargo, sus conclusiones habían sido anticipadas por Gibbs. El principio de Le Chatelier es de enorme utilidad en la industria química pues permite determinar los procesos más eficientes.

das por una pared diatérmica móvil. Cada una de esas porciones está en contacto térmico con el resto del sistema, que actúa como fuente de calor para mantener constante la temperatura de las porciones. Si las presiones de las dos parcelas son diferentes, la pared se desplaza desde la región de presión más alta hacia la región de baja presión. La condición (9.25) garantiza que este proceso tiende a igualar las presiones.

En cualquier sistema simple de un solo componente, toda parcela del mismo se encuentra en equilibrio estable con el resto del sistema si, y solo si, la ecuación fundamental del sistema cumple los criterios de estabilidad (9.24) y (9.25). Si la ecuación fundamental no satisface estas condiciones, el sistema no se puede mantener homogéneo. Se concluye entonces que *la ecuación fundamental de cualquier sistema simple homogéneo debe por fuerza ser consistente con las condiciones (9.24) y (9.25)*.

Ocurre a menudo que un sistema simple satisface los criterios de estabilidad, pero que a medida que las condiciones externas se modifican en una determinada dirección, las desigualdades (9.24) y/o (9.25) se aproximan cada vez más a igualdades. Siguiendo en esa dirección, cabe esperar que para ciertos valores particulares de los parámetros, el sistema puede llegar a entrar en conflicto con los criterios de estabilidad. En esos casos se observa que el sistema deja de ser homogéneo, y se separa bruscamente en dos o más fases. Los fenómenos de fusión de un sólido y de licuefacción de un gas están ligados a la violación de los criterios de estabilidad. Examinaremos esto con más detalle en el Capítulo 11.

Estabilidad mutua de sistemas de un solo componente

Las condiciones (9.24) y (9.25) garantizan que un sistema simple de un solo componente sea estable en sí mismo. Consideremos ahora *dos* sistemas intrínsecamente estables, que interactúan a través de una pared no restrictiva. El estado de equilibrio mutuo estará determinado por el principio de mínima energía. Queremos ahora estudiar la estabilidad de ese equilibrio mutuo. Veremos que el estado de equilibrio determinado por la condición $dE = 0$ es estable, siempre y cuando cada uno de los dos subsistemas sea intrínsecamente estable. Por lo tanto la estabilidad intrínseca determina la estabilidad mutua.

Sean entonces dos subsistemas simples 1 y 2 de un solo componente, que forman parte de un sistema compuesto. Designaremos a los subsistemas mediante superíndices. Suponemos que la pared interna es diatérmica y móvil. La variación de energía en un proceso virtual es

$$\Delta E = n^{(1)}(de^{(1)} + d^2e^{(1)} + \dots) + n^{(2)}(de^{(2)} + d^2e^{(2)} + \dots) \quad (9.28)$$

Aquí, las cantidades $de^{(1)}, de^{(2)}, d^2e^{(1)}, d^2e^{(2)}, \dots$ vienen dadas por expresiones análogas a las (9.9) y (9.11). Los términos del primer orden $n^{(1)}de^{(1)} + n^{(2)}de^{(2)}$ determinan el estado de equilibrio y los del segundo orden $n^{(1)}d^2e^{(1)} + n^{(2)}d^2e^{(2)}$ determinan la estabilidad.

La condición que el volumen total de los subsistemas se mantenga constante es

$$n^{(1)}dv^{(1)} + n^{(2)}dv^{(2)} = 0 \quad (9.29)$$

y la condición que la entropía total de los subsistemas se mantenga constante es:

$$n^{(1)}ds^{(1)} + n^{(2)}ds^{(2)} = 0 \quad (9.30)$$

Usando estas condiciones, los términos del segundo orden se escriben

$$\begin{aligned}
 d^2E &= n^{(1)}d^2e^{(1)} + n^{(2)}d^2e^{(2)} = \\
 &= \frac{(n^{(1)})^2}{2} \left[\left(\frac{e_{ss}^{(1)}}{n^{(1)}} + \frac{e_{ss}^{(2)}}{n^{(2)}} \right) (ds^{(1)})^2 + 2 \left(\frac{e_{sv}^{(1)}}{n^{(1)}} + \frac{e_{sv}^{(2)}}{n^{(2)}} \right) ds^{(1)} dv^{(1)} + \left(\frac{e_{vv}^{(1)}}{n^{(1)}} + \frac{e_{vv}^{(2)}}{n^{(2)}} \right) (dv^{(1)})^2 \right] \quad (9.31)
 \end{aligned}$$

que es una forma cuadrática homogénea en las variables $ds^{(1)}$ y $dv^{(1)}$. La condición de estabilidad mutua es que esta forma cuadrática sea definida positiva.

Por analogía con las condiciones (9.24) y (9.25) resultan los siguientes criterios de estabilidad

$$\frac{e_{ss}^{(1)}}{n^{(1)}} + \frac{e_{ss}^{(2)}}{n^{(2)}} > 0 \quad (9.32)$$

y

$$\left(\frac{e_{ss}^{(1)}}{n^{(1)}} + \frac{e_{ss}^{(2)}}{n^{(2)}} \right) \left(\frac{e_{vv}^{(1)}}{n^{(1)}} + \frac{e_{vv}^{(2)}}{n^{(2)}} \right) - \left(\frac{e_{sv}^{(1)}}{n^{(1)}} + \frac{e_{sv}^{(2)}}{n^{(2)}} \right)^2 > 0 \quad (9.33)$$

Ahora bien, los criterios de estabilidad intrínseca de los dos subsistemas son:

$$\frac{e_{ss}^{(1)}}{n^{(1)}} > 0 \quad , \quad \frac{e_{ss}^{(2)}}{n^{(2)}} > 0 \quad (9.34)$$

y

$$\frac{e_{ss}^{(1)}}{n^{(1)}} \frac{e_{vv}^{(1)}}{n^{(1)}} - \left(\frac{e_{sv}^{(1)}}{n^{(1)}} \right)^2 > 0 \quad , \quad \frac{e_{ss}^{(2)}}{n^{(2)}} \frac{e_{vv}^{(2)}}{n^{(2)}} - \left(\frac{e_{sv}^{(2)}}{n^{(2)}} \right)^2 > 0 \quad (9.35)$$

Se puede verificar fácilmente que las condiciones (9.34) y (9.35) garantizan que se cumplan las (9.32) y (9.33). Que la (9.34) implica la (9.32) es inmediato. Omitimos para abreviar la demostración que (9.35) implica la (9.33), que es algo más laboriosa pero no encierra dificultad.

En consecuencia, *la estabilidad del equilibrio mutuo de dos sistemas simples de un solo componente está garantizada por la estabilidad intrínseca de los sistemas individuales.*

10. GASES Y FLUIDOS REALES

En capítulos anteriores estudiamos las consecuencias de la Primera y Segunda Ley y los métodos analíticos para aplicar la Termodinámica a sistemas físicos. De ahora en más usaremos esos métodos para estudiar varios sistemas de interés. Las aplicaciones comprenden:

- el cálculo de un conjunto de propiedades en función de otro conjunto, y
- la determinación de condiciones de equilibrio en diversas situaciones.

Estos son el único tipo de resultados que podemos obtener en Termodinámica.

Vamos a estudiar la ecuación de estado de un gas real y mostraremos como usarla para predecir un conjunto de propiedades de una sustancia a partir de otras propiedades conocidas. De esta forma ilustraremos un aspecto de la Termodinámica: el empleo de las relaciones entre las variables de estado que resultan de consecuencia de la Primera y la Segunda Ley para calcular un conjunto de propiedades del sistema a partir de otras propiedades que se han medido.

La ecuación de estado de un gas real

La Fig. 10.1 representa en forma cualitativa la ecuación de estado empírica de un gas real, por medio de curvas isotermas de presión vs. volumen. En ella se aprecian varias características comunes a todos los gases.

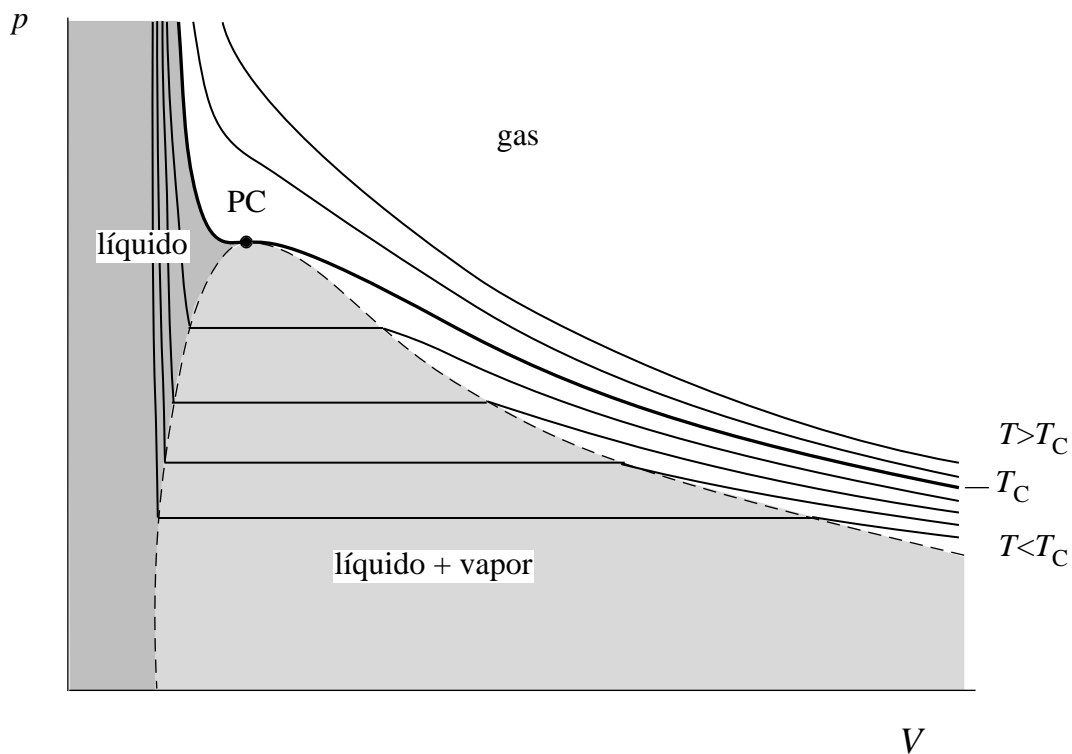


Fig. 10.1. Representación esquemática de la ecuación de estado de un gas real.

(1) Para volúmenes molares grandes el comportamiento del gas se aproxima al de un gas ideal y las isoterma se aproximan a las hipérbolas equiláteras $pV = nRT = \text{cte}$.

(2) Hay una temperatura T_C , llamada *temperatura crítica*, por encima de la cual el gas no se puede licuar (aunque se puede solidificar a presiones muy grandes). Por debajo de T_C el gas se

puede licuar si la presión es suficientemente grande. Cuando un gas se encuentra a una temperatura inferior a T_C es frecuente hablar de *vapor*.

(3) En la región marcada líquido + vapor, ambas fases están presentes y el volumen del sistema puede variar sin que cambie la presión. Esa presión, que en la región de coexistencia depende sólo de la temperatura, se denomina *presión de vapor*. La línea de trazos indica los límites de la región de coexistencia. Los puntos de la parte izquierda de esa línea dan los volúmenes del líquido saturado, los de la parte derecha los volúmenes del vapor saturado. Cuando el volumen decrece más allá del que corresponde al líquido saturado, la presión sube muy rápidamente, puesto que los líquidos son mucho menos compresibles que los vapores.

(4) La isoterma crítica toca la región de coexistencia líquido-vapor en un punto llamado *punto crítico* (PC en la Fig.). En el punto crítico los volúmenes del líquido saturado y del vapor saturado coinciden y las dos fases son indistinguibles. El volumen y la presión correspondientes al punto crítico se denominan *volumen crítico* V_C y *presión crítica* p_C , respectivamente.

Esto completa los comentarios acerca del diagrama. En el Capítulo 11 profundizaremos el estudio de las transiciones de fase y de la coexistencia. Por ahora nos limitamos a considerarlas como datos de la experiencia.

Ahora veremos como se pueden representar matemáticamente las isothermas. En general, la ecuación de estado de una sustancia real no se puede expresar en términos de funciones conocidas. Tampoco existen funciones sencillas que representen con suficiente precisión las propiedades de un fluido en *todo* su intervalo de existencia. Sin embargo, hay muchas ecuaciones que representan bien el comportamiento cuantitativo en ciertas regiones limitadas de presión y temperatura, o que representan *cualitativamente* el comportamiento en regiones grandes. Mencionaremos dos de entre las más importantes de esas ecuaciones.

Es bueno aclarar que estas cuestiones no son relevantes en lo que hace a la Termodinámica en sí. Todo lo que necesitamos es un conjunto correcto de valores de p , V y T . El hecho de tener una expresión analítica solamente facilita los cálculos.

La ecuación de van der Waals

Es la primera de las ecuaciones de estado que vamos a estudiar y su forma es la siguiente:

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2} \right) (V - nb) = nRT \quad (10.1)$$

En esta expresión a y b son constantes para cada gas. Su significado físico es que b representa una corrección al volumen del gas debida al volumen finito de las moléculas, y a es una corrección a la presión debida a las fuerzas atractivas entre las moléculas. En realidad esto es cierto, pero sólo en forma aproximada. La ecuación de van der Waals¹ es importante porque reproduce muy bien el comportamiento cualitativo de los gases reales, y que se sepa, no predice comportamientos físicamente absurdos. Sin embargo no es muy exacta cuantitativamente, y para una dada elección de a y b se puede usar sólo sobre una región muy limitada del diagrama p - V .

En la Fig. 10.2 vemos algunas isothermas de la (10.1) y se observa que la ecuación de van der Waals imita bastante bien el comportamiento de un gas real (Fig. 10.1) excepto por las oscila-

¹ Propuesta en 1873 por Johannes D. van der Waals en su Tesis doctoral para describir los estados líquido y gaseoso de la materia.

ciones en la región de coexistencia. Pero esta característica tiene su remedio, y como se verá en el próximo Capítulo, las oscilaciones que se aprecian en la Fig. 10.2 tienen cierta correlación con el comportamiento de los gases reales. También es fácil ver por inspección de la (10.1) que la ecuación de van der Waals se aproxima a la ecuación de los gases ideales a volúmenes grandes, como debe ser.

Las oscilaciones de las isothermas de van der Waals son una característica interesante. Para que esta parte concuerde con el comportamiento que se observa en la Fig. 10.1 se la debe reemplazar por una línea horizontal, pero la cuestión es por dónde trazar esa línea. Al respecto, Maxwell sugirió que la línea se debe trazar de manera que el área del lazo $BCDB$ debe ser igual a la del lazo $DEFD$. Si así no fuera, argumentó, se podría construir un motor que operara a lo largo del ciclo $BCDEFB$, y ese motor violaría la Segunda Ley, pues produciría trabajo neto extrayendo calor de una única fuente térmica a la temperatura de la isoterma. El argumento es cuestionable, pero de todos modos la ecuación de van der Waals complementada con la construcción de Maxwell reproduce todas las características cualitativas del equilibrio de los fluidos reales. Además, los tramos BC y FE de las isothermas de van der Waals *también* corresponden a condiciones que se pueden observar experimentalmente. Volveremos sobre estos temas en el Capítulo 11.

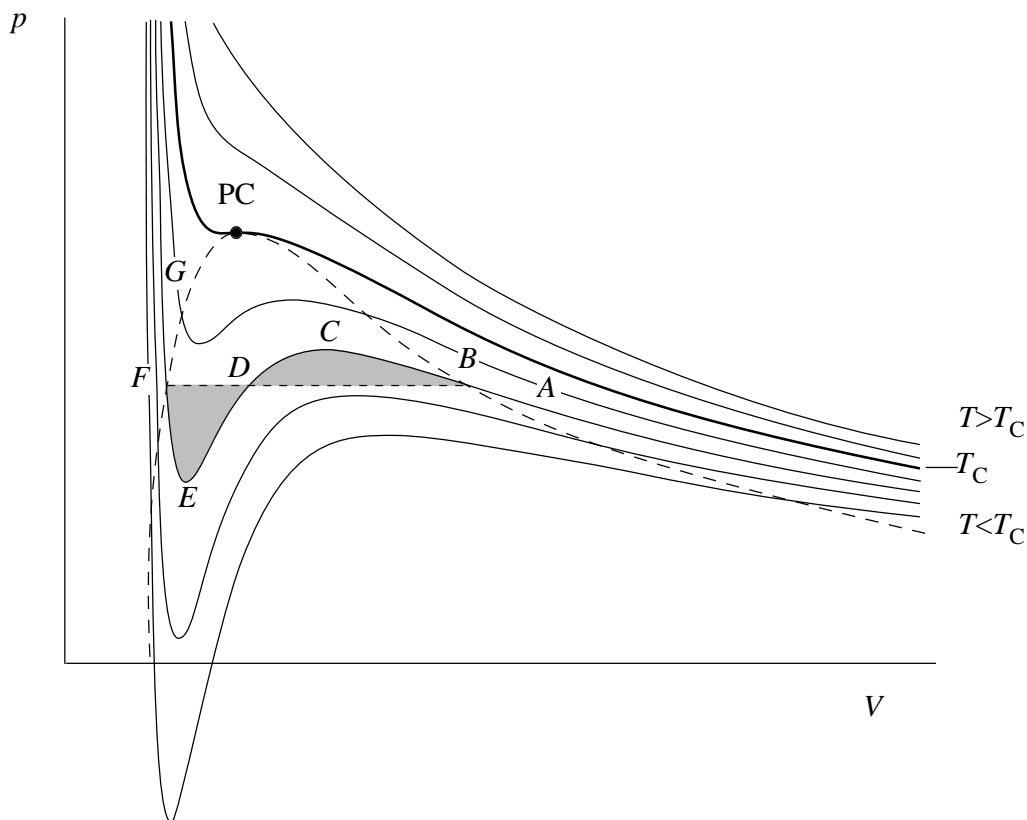


Fig. 10.2. Representación esquemática de la ecuación de estado de van der Waals y de la construcción de Maxwell.

A medida que consideramos temperaturas más elevadas, la parte oscilatoria de la isoterma se hace más angosta y la amplitud de la oscilación decrece, de manera que los puntos correspondientes a C , D , E se aproximan entre sí. Finalmente se llega a una temperatura para la cual la pendiente de la isoterma no se hace nunca positiva, pero se anula en un punto, que es un punto de inflexión horizontal de la curva. Ese punto es el *punto crítico*, para el cual

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_C = 0 \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_C = 0 \quad (10.2)$$

La posición del punto crítico se puede hallar en función de las constantes a , b aplicando las condiciones (10.2) a la ecuación de van der Waals (10.1) y resolviendo las ecuaciones simultáneas que resultan. Lo dejamos como ejercicio para el lector. El mismo resultado se puede obtener si observamos que la ecuación de van der Waals es cúbica en V , y que las tres raíces de la cúbica coinciden en el punto crítico, de modo que la (10.1) se puede escribir en la forma $(V - V_C)^3 = 0$. Si expandimos esta expresión y comparamos el resultado con la (10.1) se pueden identificar fácilmente las constantes críticas. Por un procedimiento u el otro se llega a las siguientes relaciones (con $\tilde{}$ indicamos cantidades molares):

$$b = \frac{1}{3}\tilde{v}_C \quad , \quad a = \frac{9}{8}RT_C\tilde{v}_C \quad , \quad \frac{p_C\tilde{v}_C}{RT_C} = \frac{3}{8} \quad (10.3)$$

La última de estas relaciones indica que las constantes críticas están en la misma relación entre sí para todos los gases. Esta regla vale aproximadamente para cierto número de gases, pero el valor de la constante difiere de $3/8$, como resulta de la ecuación de van der Waals. Esto es típico de las predicciones de esta ecuación de estado: son cualitativamente correctas casi siempre, pero casi nunca lo son cuantitativamente.

Es interesante notar que si tomamos a p_C , V_C y T_C como las unidades de presión, volumen y temperatura, respectivamente, la ecuación de van der Waals es la misma para todas las sustancias. En efecto, si ponemos

$$\mathcal{P} = \frac{p}{p_C} \quad , \quad \mathcal{V} = \frac{V}{V_C} \quad , \quad \mathcal{T} = \frac{T}{T_C} \quad (10.4)$$

y sustituimos en la (9.1) resulta

$$\left(\mathcal{P} + \frac{3}{\mathcal{V}^2}\right)\left(\mathcal{V} - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3}\mathcal{T} \quad (10.5)$$

Esta ecuación sólo contiene constantes numéricas y por lo tanto es independiente de la sustancia. Los estados determinados por los mismos valores de \mathcal{P} , \mathcal{V} y \mathcal{T} se denominan “estados correspondientes”, y la ec. (10.5) se suele llamar *ecuación de los estados correspondientes*.

La ecuación de estado virial

Esta es una ecuación muy importante, que se escribe en la forma de una serie infinita:

$$p\tilde{v} = RT\left(1 + \frac{B}{\tilde{v}} + \frac{C}{\tilde{v}^2} + \dots\right) \quad (10.6)$$

Los coeficientes B , C , ... se denominan *coeficientes viriales* y dependen sólo de T . Otra forma de la ecuación virial, de uso frecuente es:

$$p\tilde{v} = RT + B'p + C'p^2 + \dots \quad (10.7)$$

donde los coeficientes B' , C' , ... también dependen sólo de la temperatura. Siempre que tratemos la (10.6) y la (10.7) como series infinitas (y no polinomios) se puede demostrar que hay una relación bien definida entre sus coeficientes:

$$B = B' \quad , \quad C = B'^2 + RTC' \quad , \quad \text{etc.} \quad (10.8)$$

Aunque a primera vista parecería que la ecuación virial no es más que un ejemplo del método usual de representar funciones complicadas mediante series infinitas, es mucho más que eso, pues tiene una firme base teórica y cada coeficiente virial tiene una interpretación física bien definida en términos de las interacciones entre las moléculas del gas. En la práctica, no se puede usar la serie completa porque solamente se conocen un número finito de valores experimentales, y porque es muy difícil calcular teóricamente los coeficientes viriales más elevados. Por ese motivo se usan sólo pocos términos de la serie, y ésta se emplea únicamente para presiones y densidades moderadas, donde converge rápidamente. Insistimos sin embargo que todo esto es irrelevante a los fines de la Termodinámica.

Además de las ecuaciones de estado mencionadas, se han propuesto muchas otras, algunas de las cuales pueden ser más útiles en determinadas circunstancias para representar datos empíricos. Pero las que hemos considerado tienen cierta importancia fuera del ámbito termodinámico: la ecuación virial porque se funda en la teoría molecular de la materia, y la ecuación de van der Waals porque pese a su sencillez describe correctamente el comportamiento cualitativo de los fluidos.

Como ilustración vamos a calcular el efecto de la presión y el volumen sobre las capacidades caloríficas de un gas real, y el coeficiente de Joule-Thomson de un gas real.

Las capacidades caloríficas de un gas real

Aquí usaremos la ecuación de van der Waals. Recordemos que para un gas ideal tanto \tilde{c}_p como \tilde{c}_v dependen solo de la temperatura. Estudiaremos primero $(\partial\tilde{c}_v / \partial\tilde{v})_T$, que por la (7.52) es

$$\left(\frac{\partial\tilde{c}_v}{\partial\tilde{v}}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_{\tilde{v}} \quad (10.9)$$

Si escribimos la ecuación de van der Waals en la forma

$$p = \frac{RT}{\tilde{v} - b} - \frac{a}{\tilde{v}^2} \quad (10.10)$$

vemos en seguida que $(\partial^2 p / \partial T^2)_v = 0$. Luego para un gas de van der Waals \tilde{c}_v es función sólo de la temperatura, igual que para un gas ideal.

Sin embargo, la situación es muy diferente para \tilde{c}_p . De la ec. (7.53) tenemos

$$\left(\frac{\partial\tilde{c}_p}{\partial p}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2\tilde{v}}{\partial T^2}\right)_p \quad (10.11)$$

Para calcular $(\partial^2\tilde{v} / \partial T^2)_p$ diferenciamos la (10.10) a presión constante:

$$0 = \frac{R}{\tilde{v} - b} - \left(\frac{RT}{(\tilde{v} - b)^2} - \frac{2a}{\tilde{v}^3} \right) \left(\frac{\partial \tilde{v}}{\partial T} \right)_p \quad (10.12)$$

Esta ecuación se puede resolver para $(\partial \tilde{v} / \partial T)_p$ y luego diferenciar nuevamente. Resulta una expresión bastante complicada que contiene a $(\partial^2 \tilde{v} / \partial T^2)_p$ y $(\partial \tilde{v} / \partial T)_p$. Esta última se puede eliminar usando la (10.12) y finalmente obtenemos:

$$\left(\frac{\partial \tilde{c}_p}{\partial p} \right)_T = \frac{4a}{RT^2} \left(\frac{\tilde{v} - b}{\tilde{v}} \right)^3 \left[\frac{3}{2} \left(\frac{\tilde{v} - b}{\tilde{v}} \right) - 1 \right] \left[1 - \frac{2a}{RT\tilde{v}} \left(\frac{\tilde{v} - b}{\tilde{v}} \right)^2 \right]^{-3} \quad (10.13)$$

Si eliminamos a y b a favor de \tilde{v}_C y T_C se obtiene la forma equivalente

$$\left(\frac{\partial \tilde{c}_p}{\partial p} \right)_T = \frac{9}{2} \frac{T_C \tilde{v}_C}{T^2} \left(1 - \frac{\tilde{v}_C}{3\tilde{v}} \right)^3 \left[\frac{3}{2} \left(1 - \frac{\tilde{v}_C}{3\tilde{v}} \right) - 1 \right] \left[1 - \frac{9}{4} \frac{T_C \tilde{v}_C}{T\tilde{v}} \left(1 - \frac{\tilde{v}_C}{3\tilde{v}} \right)^2 \right]^{-3} \quad (10.14)$$

Esta expresión complicada muestra que para un gas de van der Waals, \tilde{c}_p depende del volumen (o la presión), además de depender de la temperatura. El signo de $(\partial \tilde{c}_p / \partial p)_T$ puede ser positivo o negativo y $(\partial \tilde{c}_p / \partial p)_T$ puede incluso diverger si se anula el último corchete de la (10.13) o de la (10.14).

El coeficiente de Joule-Thomson

En este caso usaremos la ecuación de estado virial. De la ec. (7.73) tenemos

$$\mu \tilde{c}_p = T \left(\frac{\partial \tilde{v}}{\partial T} \right)_p - \tilde{v} \quad (10.15)$$

Diferenciamos la (10.7) para encontrar $(\partial \tilde{v} / \partial T)_p$:

$$\left(\frac{\partial \tilde{v}}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{p} + \frac{dB'}{dT} + p \frac{dC'}{dT} + \dots \quad (10.16)$$

y de aquí obtenemos

$$\mu \tilde{c}_p = - \left(B' - T \frac{dB'}{dT} \right) - p \left(C' - T \frac{dC'}{dT} \right) + \dots \quad (10.17)$$

El coeficiente de Joule-Thomson puede ser tanto positivo como negativo, según sean los valores de \tilde{v} y $T(\partial \tilde{v} / \partial T)_p$. Para un gas ideal es nulo, como se ve de la (10.17), pero para todo gas real depende en general de la temperatura y la presión. Para una presión dada, el valor para el cual μ cambia de signo se denomina el *punto de inversión* de Joule-Thomson. El límite de presión nula del punto de inversión se denomina *temperatura de inversión* de Joule-Thomson. Si representamos en un diagrama $T - p$ a los puntos de inversión se obtiene la *curva de inversión* (ver Fig. 10.3). Por supuesto, la ec. (10.16) sólo describe la parte superior, de presiones bajas, de la curva de inversión. Si se quiere describir el comportamiento de los gases reales a presiones altas es necesario incluir más coeficientes viriales. La región donde $\mu > 0$ es aquella en la cual la temperatura del gas disminuye en una expansión de Joule-Thomson.

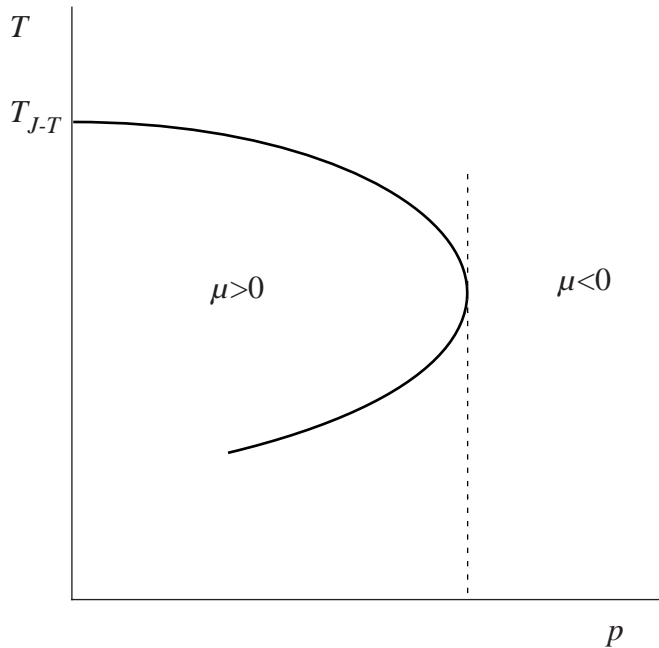


Fig. 10.3. Curva de inversión de Joule-Thomson para un gas real.

como se puede ver, por ejemplo, de la ec. (10.7). Si queremos información acerca del segundo coeficiente virial B a partir de medidas de $p - V - T$ debemos entonces trabajar a presiones moderadamente altas, para que la desviación desde la idealidad en la que estamos interesados sea suficientemente grande y la podamos medir con precisión. La situación es completamente diferente en cuanto al coeficiente de Joule-Thomson. De la ec. (10.16) vemos que

$$\lim_{p \rightarrow 0} \mu_{\tilde{c}p} = -B' + T \frac{dB'}{dT} \quad (10.19)$$

de manera que hay efecto Joule-Thomson aún en el límite de presiones muy bajas, donde el comportamiento del gas es de otras formas ideal. Además, el coeficiente de Joule-Thomson da información directa acerca del segundo coeficiente virial. En cambio, para conseguir dicha información por medio de mediciones de $p - V - T$ hay que determinar pequeñas diferencias entre cantidades del mismo orden de magnitud como $(p\tilde{v})$ y (RT) , lo que hace difícil obtener resultados precisos. Por este motivo el coeficiente de Joule-Thomson es muy importante para el estudio de los coeficientes viriales.

El coeficiente de Joule η es semejante en algunos aspectos al coeficiente de Joule-Thomson, pero es de menor importancia. Uno de los motivos por los cuales es así es que cuando $p \rightarrow 0$, también $\eta \rightarrow 0$, y lo hace como p^2 . Esto lo puede verificar fácilmente el lector calculando η para la ecuación virial.

Los ejemplos precedentes muestran que las propiedades termodinámicas de un fluido simple se pueden determinar si se conoce la ecuación de estado y una de las capacidades caloríficas como función de la temperatura.

El potencial químico de un fluido puro

Ya dijimos que el potencial químico de una sustancia pura es igual a su función de Gibbs molar. Puesto que para una sustancia pura

Por encima de la temperatura de inversión T_{J-T} el gas no se puede enfriar mediante una expansión de esta clase (algunos valores de T_{J-T} son 621 °K para nitrógeno y 202 °K para hidrógeno). Observando la figura se ve también que hay una presión máxima por encima de la cual no puede haber enfriamiento de Joule-Thomson, sea cual fuere la temperatura. Esta presión se indica con una línea de puntos en la figura, y es de unas 380 Atm para nitrógeno y 164 Atm para hidrógeno.

A medida que se reduce la presión de un gas real su comportamiento se aproxima a la idealidad, o sea

$$\lim_{p \rightarrow 0} (p\tilde{v}) = RT \quad (10.18)$$

$$dG = -SdT + Vdp \quad (10.20)$$

se tiene:

$$d\mu = -\tilde{s}dT + \tilde{v}dp \quad (10.21)$$

Si ahora mantenemos T constante e integramos, obtenemos

$$\mu = \int \tilde{v}dp + \mu_0(T) \quad (10.22)$$

donde $\mu_0(T)$ es una constante de integración que depende de la temperatura. Si conocemos la ecuación de estado, la integral en la (10.22) se puede calcular. Por ejemplo, para un gas ideal $\tilde{v} = RT/p$ y por lo tanto

Para un gas real:

$$\mu = RT \ln p + \mu_0(T) \quad (10.23)$$

El valor de $\mu_0(T)$ depende de nuestras elecciones del estado de referencia y de las unidades de la presión, pero de cualquier manera es una función únicamente de la temperatura.

Puesto que la forma de la ec. (10.23) es muy útil, frecuentemente se la mantiene para gases reales. Con este fin se define una magnitud f , denominada *fugacidad*, mediante la ecuación

$$\mu = RT \ln f + \mu_0(T) \quad (10.24)$$

La fugacidad se mide en las mismas unidades que la presión, y la constante $\mu_0(T)$ se elige de modo que cuando $p \rightarrow 0$ (y el gas tiende a la idealidad), la fugacidad tiende a la presión, es decir

$$\lim_{p \rightarrow 0} \frac{f}{p} = 1 \quad (10.25)$$

Si la sustancia es incompresible se puede también integrar la (10.22) y se obtiene

Para un líquido incompresible

$$\mu = \tilde{v}p + \mu_0(T) \quad (10.26)$$

Es importante recordar las fórmulas aproximadas (10.23) y (10.26) porque se usarán frecuentemente en los Capítulos siguientes.

11. CAMBIOS DE FASE

Discutiremos en este Capítulo las transiciones de fase y el equilibrio de fases, o sea el estudio de las condiciones bajo las cuales pueden coexistir dos o más fases. Entre los temas que vamos a considerar se cuentan las líneas de coexistencia, puntos triples, el efecto de una presión exterior sobre la presión de vapor, etc.. En estos problemas las variables independientes naturales son la temperatura y la presión y entonces la función de Gibbs es el potencial termodinámico más conveniente para el análisis. Por lo tanto este capítulo servirá también para ilustrar algunas de las propiedades de dicha función.

Transiciones de fase de primer orden en sistemas de un componente

Hemos visto que para que un sistema permanezca homogéneo y estable, su ecuación fundamental tiene que respetar los criterios de estabilidad que obtuvimos en el Capítulo 9. Si no se satisfacen dichos criterios, el sistema se separa en dos o más partes. Esta separación se denomina *transición de fase*.

Hay muchos ejemplos de transiciones de fase. A 1 Atm de presión, el agua se vuelve inestable a la temperatura de 0 °C y se separa en una porción sólida (hielo) y una porción líquida, las que coexisten en equilibrio. A la misma presión y a la temperatura de 2.18 °K, el helio líquido se separa en dos fases, ambas líquidas, llamadas helio I y helio II. Otras transiciones de fase son las transiciones de los sólidos de una forma cristalina a otra, la ebullición de los líquidos y la aparición de ferromagnetismo o ferroelectricidad. En las transiciones de fase, ciertas propiedades de la sustancia (como por ejemplo el volumen específico, los calores específicos, etc.) varían de forma discontinua de una fase a otra. De acuerdo con ello se clasifican en transiciones del primer orden, segundo orden, ... etc., como veremos más adelante.

Para entender el origen físico de las transiciones de fase, consideremos por un momento de qué manera puede ocurrir que la ecuación fundamental de un sistema no cumpla con los criterios de estabilidad, y cómo ello lleva a que tenga lugar una transición de fase. Existen dos formas de proceder para obtener una tal ecuación fundamental “de prueba”.

La primera es el *cálculo directo* a partir de primeros principios. Para eso necesitamos conocer las propiedades atómicas y moleculares de la sustancia en cuestión. Sobre esa base podemos intentar calcular las propiedades macroscópicas del material. Esto es muy difícil en la práctica, pero en principio es factible. Se podría partir, por ejemplo, de la hipótesis que la muestra macroscópica es homogénea, de modo que en promedio cada molécula está rodeada del mismo entorno que todas las demás. A partir de ahí, podríamos tratar las interacciones entre las moléculas con los métodos de la Mecánica Cuántica y luego aplicar las técnicas de la Mecánica Estadística. De esta forma, si logramos completar con éxito los cálculos, llegaremos a deducir una ecuación fundamental para el material. Pero aquí hay que subrayar que nuestro resultado es válido supeditado a la hipótesis de partida, esto es, que el material *es homogéneo*. Si la ecuación fundamental que obtuvimos satisface los criterios de estabilidad intrínseca, entonces dicha hipótesis queda justificada *a posteriori*. Pero bien puede suceder que la ecuación fundamental teórica *no* satisfaga del todo los criterios de estabilidad. Si así ocurre, sabemos que el sistema no se puede mantener homogéneo, sino que se separa espontáneamente en dos o más porciones. Está claro que en este caso, la ecuación fundamental verdadera tiene que ser diferente de la ecuación fundamental teórica inestable que hemos calculado. Surge entonces la cuestión de cuál es la relación entre nuestra ecuación teórica y la ecuación fundamental verdadera.

El segundo procedimiento que nos permite obtener una ecuación fundamental “de prueba” consiste en el *ajuste de la curva empírica*. Concretamente, supongamos que nos interesan las propiedades del agua, y que determinamos experimentalmente sus ecuaciones de estado. Supongamos además que nuestras observaciones se limitan a la región de temperatura alta (por encima de la temperatura de ebullición) y la región de temperatura baja (entre la temperatura de ebullición y la de solidificación), y que, en particular, no hacemos observaciones en el entorno de la temperatura de ebullición, sino que obtenemos las ecuaciones de estado para ese entorno por *interpolación* entre las regiones de alta y baja temperatura. A partir de las ecuaciones de estado interpoladas podemos entonces predecir una ecuación fundamental, pero dicha ecuación no satisface las condiciones de estabilidad en la región del punto de ebullición.

La ecuación de estado de van der Waals (Capítulo 10) ilustra ambas formas de proceder, pues por un lado se funda en un modelo molecular (si bien muy simplificado) y por otro es el resultado de ajustar curvas empíricas. Para muchas sustancias simples, la ecuación de van der Waals representa bastante bien sus propiedades por encima y por debajo del punto de ebullición.

Para investigar las consecuencias de la inestabilidad, supongamos que disponemos de una ecuación de estado de prueba de la forma general indicada en la Fig. 10.2. La ecuación de van der

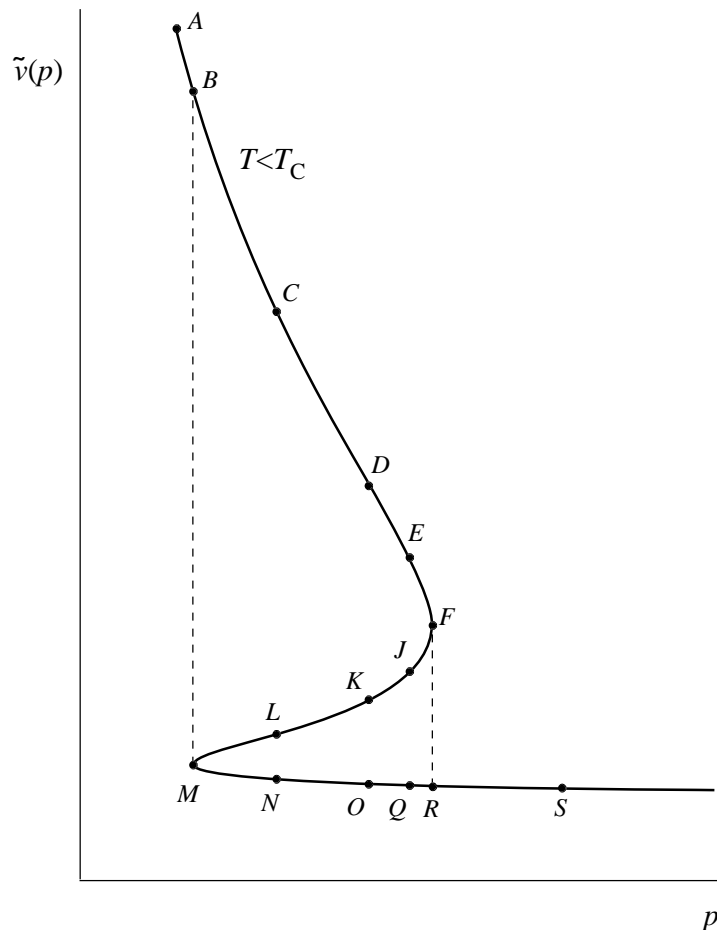


Fig. 11.1. Isoterma de prueba de un sistema de un componente en el cual tiene lugar una transición de fase. Notar que se han intercambiado los ejes respecto de como están en la Fig. 10.2.

Waals tiene esa forma, pero nuestra discusión no se limita a una particular ecuación analítica.

Observando la Fig. 10.2, vemos que la ecuación de estado no satisface en todas partes los criterios de estabilidad intrínseca, pues el criterio

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \tilde{v}}\right)_T < 0 \quad (11.1)$$

se viola en la porción *FKM* de una isoterma típica, que hemos representado por separado en la Fig. 11.1. En dicha figura hemos intercambiado los ejes respecto de la Fig. 10.2, para mayor claridad de lo que sigue.

Está claro pues que debe haber una transición de fase. Veremos que las características de la transición se pueden inferir de la ecuación de estado de la Fig. 11.1. Para eso conviene representarla de una manera diferente.

En el Capítulo 10 vimos que el potencial químico de una sustancia pura se puede expresar (ec. (10.22)) como

$$\mu = \int \tilde{v} dp + \mu_0(T) \quad (11.2)$$

donde la integral se debe calcular a temperatura constante y $\mu_0(T)$ es una función (no determinada) de la temperatura. El integrando $\tilde{v}(p)$ está representado en la Fig. 11.1. Si asignamos arbitrariamente un valor al potencial químico en el punto A , podemos calcular μ en cualquier otro punto B de esa misma isoterma como

$$\mu_B - \mu_A = \int_A^B \tilde{v}(p) dp \quad (11.3)$$

El resultado de este cálculo se muestra (cualitativamente) en la Fig. 11.2. Se puede pensar que la Fig. 11.2 representa una sección en un plano $T = \text{cte.}$ de la superficie $\mu = \mu(p, T)$, como se indica en la Fig. 11.3, donde se muestran varias secciones de dicha superficie correspondientes a diferentes isotermas de la Fig. 10.2. En la Fig. 11.3 se puede notar que el lazo cerrado de la curva $\mu_T = \mu(p, T = \text{cte.})$, que ocurre porque $\tilde{v}(p)$ es una función trivaluada (cuando $p_B < p < p_R$), desaparece a temperaturas altas (como se puede ver de la Fig. 10.2).

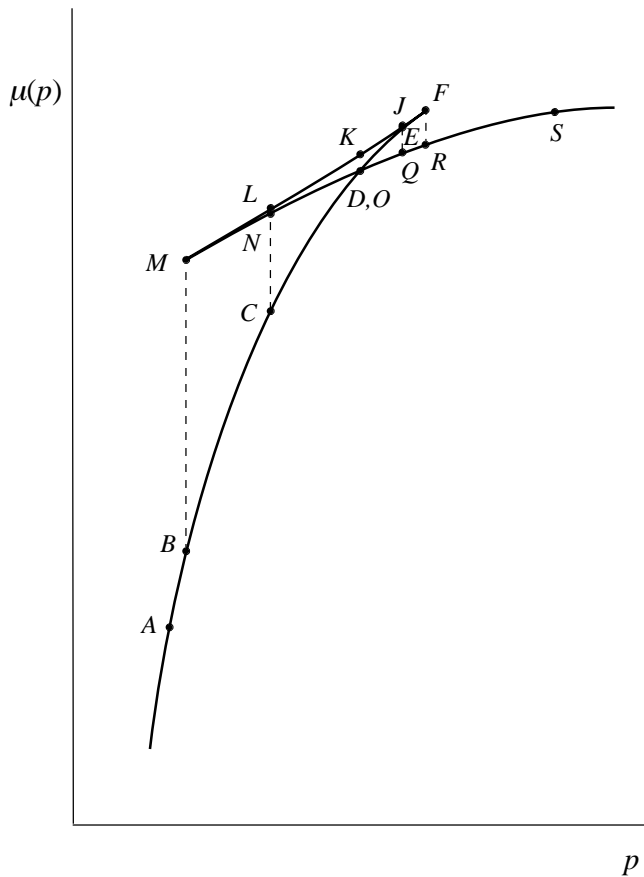


Fig. 11.2. Potencial químico μ para la isoterma de prueba de la Fig. 11.1. Notar el lazo, que corresponde a la oscilación de la isoterma. Los puntos D y O coinciden en este gráfico, y corresponden a la intersección del plano $T = \text{cte.}$ con la línea donde la superficie $\mu(p, T)$ se cruza a sí misma.

Finalmente, podemos observar que la relación $\mu = \mu(p, T)$ es una relación fundamental para un mol de la sustancia, pues para un sistema de un solo componente μ es igual a la función de Gibbs molar. Mirando la Fig. 11.3, se podría pensar entonces que se ha logrado deducir la ecuación fundamental a partir de una sola ecuación de estado. Sin embargo hay que notar que si bien las intersecciones de la superficie $\mu = \mu(p, T)$ con los planos $T = \text{cte.}$ tienen la forma correcta, en todas ellas figura una constante aditiva $\mu_0(T)$, que tiene un valor diferente de un plano a otro. Por lo tanto no conocemos aún la forma completa de la superficie $\mu = \mu(p, T)$, aunque es evidente que podemos formarnos una imagen correcta de su topología.

Examinaremos ahora las propiedades de estabilidad de la hipotética ecuación fundamental que acabamos de describir. Consideremos un sistema que está en el estado A de la Fig. 11.1 (y de la Fig. 11.2) y en contacto con un medio ambiente a esa temperatura y presión. Si aumentamos muy lentamente (cuasiestáticamente) la presión del ambiente, habrá un correspondiente aumento cuasiestático de la presión del sistema. La temperatura, mientras tanto, se mantiene estrictamente constante. El sistema entonces evoluciona a lo largo de la isoterma de la Fig. 11.1, del punto A al punto B (para el cual la presión es igual a la que corresponde al punto M). Mientras p sea menor que p_B , el volumen es una función uniforme de p . En cambio, cuando p se hace mayor que p_B , el sistema dispone de *tres* estados para el mismo valor de p (y de T), por ejemplo, los estados C, L

y N . El estado L es inestable, pero tanto en C como en N el equilibrio es estable, y corresponde a un *mínimo local* de la función de Gibbs. Estos dos mínimos locales de G (o lo que es lo mismo, de $\mu = G/n$) están indicados en la Fig. 11.2, y el sistema elige el menor, esto es, el mínimo absoluto. De la Fig. 11.2 resulta entonces evidente que el estado C es el estado físico verdadero que corresponde a esos valores de la temperatura y la presión.

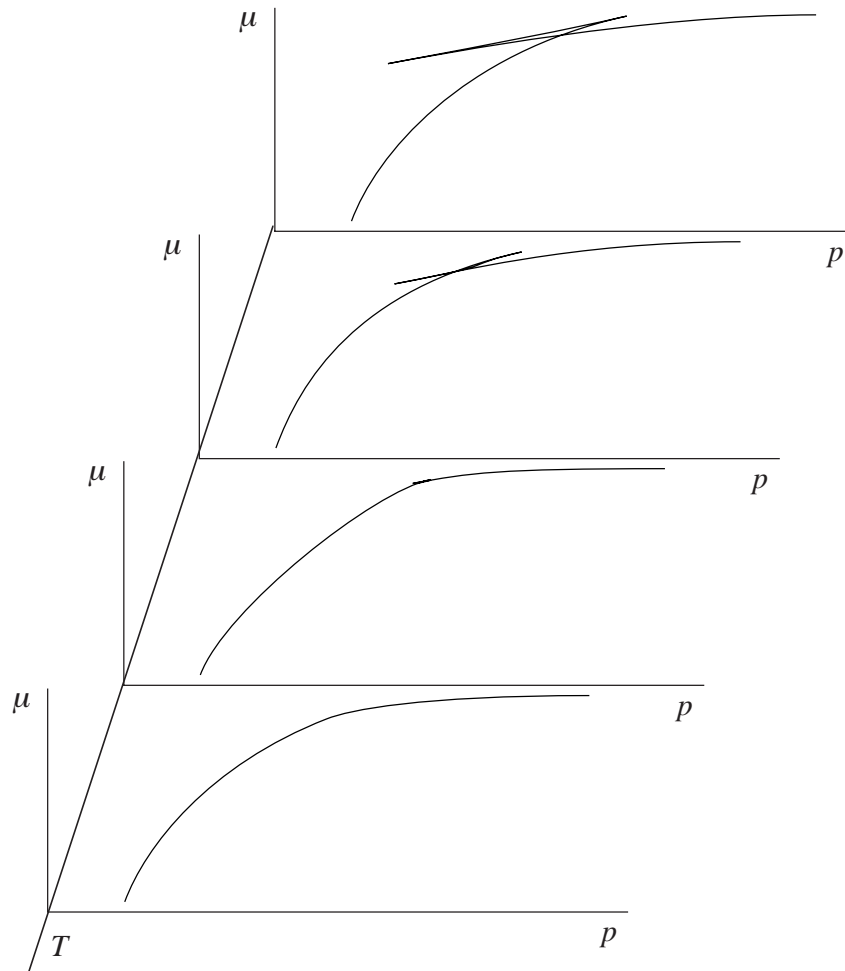


Fig. 11.3. Secciones de la superficie $\mu(p,T)$ con planos correspondientes a diferentes temperaturas. Se puede observar que el lazo desaparece para temperaturas mayores que la temperatura crítica.

Si se sigue elevando lentamente la presión ambiente, y por lo tanto la del sistema, se alcanza el punto D , que es aquél donde la superficie $\mu = \mu(p,T)$ se corta a sí misma. Para presiones mayores que p_D , el mínimo absoluto de G y μ corresponde a la otra rama de la curva. Por lo tanto, a la presión p_E (mayor que p_D) el estado físico verdadero es Q .

En conclusión: para $p < p_D$ la rama físicamente significativa de la isoterma de la Fig. 11.1 es la rama *superior*, que corresponde a volúmenes molares grandes, y para $p > p_D$ la rama físicamente significativa es la rama *inferior*, correspondiente a volúmenes molares pequeños. La isoterma física así deducida a partir de nuestra isoterma hipotética se muestra en la Fig. 11.4. La discontinuidad del volumen que ocurre entre los puntos D y O de la isoterma física indica la *transición de fase*. Diversas otras propiedades cambian en forma discontinua en la transición, de modo que el aspecto de la sustancia es completamente diferente a presiones inmediatamente por

debajo y por encima de p_D . Las dos diferentes formas de la sustancia se denominan *fases*, y se dice que los estados de la rama superior de la isoterma pertenecen a una fase del sistema, y las de la rama inferior a otra fase distinta.

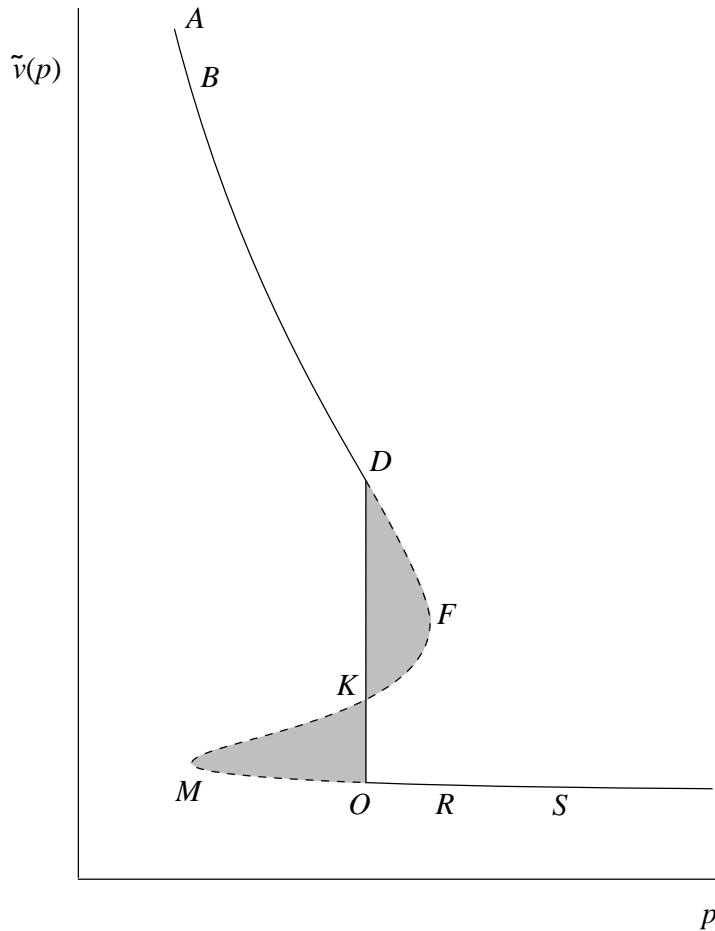


Fig. 11.4. Determinación de los puntos D y O . La isoterma física DKO se debe trazar de modo que las áreas entre los arcos DFK y KMO de la isoterma hipotética y la isoterma real sean iguales .

Los puntos D y O quedan determinados por la condición $\mu_D = \mu_O$, esto es por

$$\int_D^O \tilde{v}(p) dp = 0 \quad (11.4)$$

donde la integral se calcula a lo largo de la isoterma hipotética. Es fácil ver que esta condición implica que el área comprendida entre la cuerda DK y el arco DFK debe ser igual al área comprendida entre el arco KMQ y la cuerda KQ . Esta es la justificación de la construcción de Maxwell de que hablamos en el Capítulo 10 al tratar la ecuación de estado de van der Waals.

Para la isoterma que hemos estado considerando, la fase de volumen grande y presión baja tiene un valor grande de $-(\partial V / \partial p)_T$ y entonces es fácilmente compresible. En cambio la fase de volumen pequeño y presión alta tiene un valor pequeño de $-(\partial V / \partial p)_T$ y entonces es poco compresible. Cabe esperar isoterma de esta forma para transiciones

gas-líquido, donde la rama superior de la isoterma corresponde al gas y la inferior al líquido.

Haciendo ahora referencia a la Fig. 10.1, se puede observar que partiendo de un punto de la rama gaseosa de una isoterma como la de la Fig. 11.1, se puede calentar el sistema a volumen constante hasta una temperatura superior a la temperatura crítica T_C , comprimirlo a temperatura constante, y luego enfriarlo a volumen constante, de modo de llegar a un punto de la rama líquida de la primera isoterma. Como las isoterma $\mu_T = \mu(p, T = \text{cte.})$ correspondientes a $T > T_C$ no presentan lazo, en este proceso *no* ocurre ninguna transición de fase y es imposible decir en qué punto el sistema deja de ser un gas y se transforma en líquido. Esto muestra que la distinción entre “estado líquido” o “estado gaseoso” tiene sentido estricto solamente en la región de coexistencia, dado que saliendo de ella se puede pasar de uno a otro con continuidad. Por otra parte esto no es relevante a los fines de nuestra discusión de las transiciones de fase.

Si la transición implica el cambio de la estructura cristalina de un sólido (que es un tipo de cambio de fase que se presenta muy frecuentemente), cabe esperar que en un diagrama p - V las pendientes de las dos ramas de las isoterma sean casi iguales. Por lo demás, la forma de las isoterma es básicamente la misma que la de la Fig. 11.1. El formalismo que hemos estudiado es

completamente general y se aplica a transiciones de todo tipo. La característica esencial que determina que ocurra la transición es que la superficie $\mu = \mu(p, T)$ se corte a sí misma.

La regla de la palanca

Acabamos de ver que a lo largo de una isoterma, el volumen tiene una discontinuidad para la presión correspondiente a una transición de fase. Consideremos la isoterma de la Fig. 11.5, y supongamos que la presión del sistema es exactamente la que corresponde a la transición. En estas condiciones el sistema se puede encontrar tanto en el estado D como en el estado O , o bien cierta fracción del sistema puede estar en el estado D y el resto en el estado O . Por ejemplo, a 0°C y 1 Atm podemos tener el agua toda en la fase líquida o toda en la fase sólida de hielo, o bien cualquier fracción de la misma en forma de hielo flotando en equilibrio en la fase líquida.

Si la fracción x_D del sistema está en la fase menos condensada, en equilibrio con la fracción $x_O = 1 - x_D$ de la fase más condensada, el volumen molar *medio* del sistema total es

$$\tilde{v}_T = x_D \tilde{v}_D + x_O \tilde{v}_O = \tilde{v}_O + x_D (\tilde{v}_D - \tilde{v}_O) \quad (11.5)$$

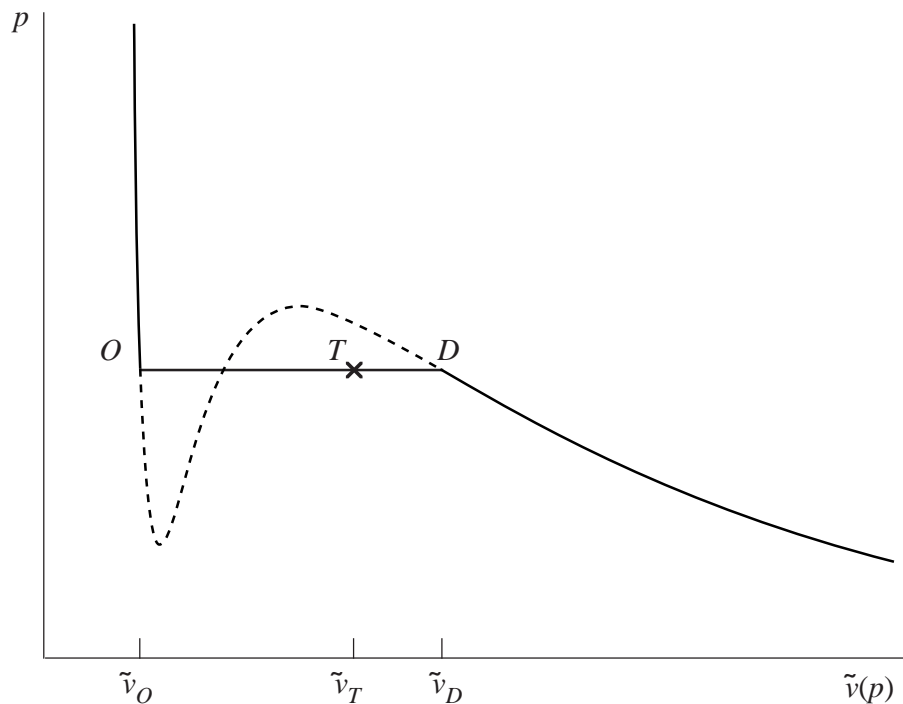


Fig. 11.5. Regla de la palanca.

El estado de esta mezcla se suele representar, por convención, mediante el punto T del segmento OD de la isoterma física (ver Fig. 11.5). La relación entre ese estado, que representa un sistema de dos fases coexistentes, y las fracciones molares de cada una de las fases, se suele expresar por medio de la *regla de la palanca*. En efecto, de

$$(x_D + x_O)\tilde{v}_T = x_D \tilde{v}_D + x_O \tilde{v}_O \quad (11.6)$$

resulta

$$\frac{x_O}{x_D} = \frac{\tilde{v}_D - \tilde{v}_T}{\tilde{v}_T - \tilde{v}_O} \quad (11.7)$$

Las cantidades $\tilde{v}_D - \tilde{v}_T$ y $\tilde{v}_T - \tilde{v}_O$ están representadas, respectivamente, por los segmentos TD y OT de la Fig. 11.5. La regla de la palanca establece entonces que las fracciones molares de las dos fases que coexisten en T están en relación inversa a las distancias de T a los puntos O y D .

El calor latente de transición

En una transición de fase, además del cambio discontinuo del volumen molar, también ocurren cambios discontinuos de la energía y la entropía molares. El cambio de la entropía se puede calcular integrando la expresión

$$d\tilde{s} = \left(\frac{\partial \tilde{s}}{\partial \tilde{v}} \right)_T d\tilde{v} \quad (11.8)$$

a lo largo de la isoterma hipotética $OMKFD$ (Fig. 11.1). En forma equivalente, usando la relación de Maxwell M3 (ec. 7.46) podemos escribir

$$\Delta \tilde{s}_{D \rightarrow O} = \tilde{s}_D - \tilde{s}_O = \int_{OMKFD} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{\tilde{v}} d\tilde{v} \quad (11.9)$$

La variación de la energía molar está asociada a un intercambio de calor entre el sistema y la fuente que lo mantiene a la temperatura T . El calor *cedido* por un mol de material que sufre la transición de D a O es simplemente

$$\tilde{\ell}_{D \rightarrow O} = T \Delta \tilde{s}_{D \rightarrow O} \quad (11.10)$$

y se denomina *calor latente molar* de la transición. En estas fórmulas, hemos usado el subscrito $D \rightarrow O$ para indicar el sentido en que ocurre la transición (en lo sucesivo lo omitiremos cuando no pueda surgir confusión).

De acuerdo con el significado estadístico de la entropía como medida del desorden (que veremos más adelante), cabe esperar que la fase más condensada tenga el valor más pequeño de la entropía. Por consiguiente, puesto que en la Fig. 11.1 el punto O corresponde a la fase más condensada, tendremos que $\tilde{\ell}_{D \rightarrow O} > 0$. Para el agua pura a 0°C la transición líquido-sólido ocurre a 1 Atm de presión; el calor latente de fusión $\tilde{\ell}_{\text{líquido} \rightarrow \text{sólido}}$ vale entonces 80 cal/g (1440 cal/mol). A la temperatura de 100°C la transición líquido-vapor ocurre también a 1 Atm, y el calor latente de vaporización $\tilde{\ell}_{\text{vapor} \rightarrow \text{líquido}}$ es de 540 cal/g (9720 cal/mol).

Cuando el sistema pasa de la fase pura O a la fase pura D a presión y temperatura fijas, absorbe una cantidad de calor por mol dada por la (11.10) y sufre un cambio de volumen dado por

$$\Delta \tilde{v}_{D \rightarrow O} = \tilde{v}_D - \tilde{v}_O \quad (11.11)$$

que está asociado con un trabajo en el ambiente igual a $p \Delta \tilde{v}_{D \rightarrow O}$. Por lo tanto, la variación de la energía interna molar es

$$\Delta \tilde{u}_{D \rightarrow O} = \tilde{u}_D - \tilde{u}_O = (T \Delta \tilde{s} - p \Delta \tilde{v})_{D \rightarrow O} \quad (11.12)$$

Estados metaestables en una transición de fase

Consideremos ahora el mecanismo físico de la transición de fase en un sistema de un componente. Supongamos que el sistema se encuentra inicialmente en el estado representado por el punto A de la isoterma representada en la Fig. 11.1. Imaginemos que el sistema está dentro de un cilindro con un pistón móvil, y que aumentamos la presión lenta y continuamente, manteniendo constante la temperatura por contacto diatérmico con una fuente a la temperatura T . El punto que representa el estado del sistema se desplaza entonces lentamente a lo largo de la isoterma hacia el estado B y luego hacia el D . Como vimos, en D el sistema se descompone en dos fases, una de las cuales permanece en el estado D y la otra adopta el estado O . El motivo por el cual ocurre esta transición es que, aunque estados tales como el E de la Fig. 11.1 corresponden a un mínimo local de μ , el estado Q corresponde a un mínimo local más bajo. Por lo tanto, el sistema que evolucionó hasta el estado D no continúa hacia E a lo largo de la rama superior de la isoterma porque encuentra que existe el estado Q , con la misma presión y temperatura que D pero mayor densidad, que es preferible pues tiene menor μ , y lo elige. Por lo tanto va de D a O y de allí hasta Q por la rama inferior de la isoterma.

No está claro, sin embargo, cómo es que el sistema que ha llegado hasta el estado D descubre la existencia del estado O , y sus posibles ventajas. No es difícil imaginar que el sistema en D , al encontrar que μ crece con la presión explora (por así decir) el entorno de D , y regresa a D , que es el mínimo local de μ . Pero cuesta más imaginar cómo hace el sistema para conocer que mucho más lejos, en O , existe un estado igualmente atractivo, o más.

Para aclarar esta cuestión hace falta tomar el punto de vista de la Mecánica Estadística. Como se verá más adelante, el estado de un sistema en equilibrio, considerado a nivel microscópico, no es fijo e inmutable, sino que el sistema sufre continuamente fluctuaciones rápidas, debido a la agitación térmica de las moléculas que lo componen. Por medio de estas fluctuaciones, pequeñas porciones del sistema sondan y exploran continuamente otros estados. Más específicamente, considerando el sistema que ha llegado al estado macroscópico D , hay fluctuaciones locales de densidad de un punto a otro (aunque la densidad media es siempre la que corresponde a D). Las fluctuaciones más pequeñas son las más probables, y las fluctuaciones grandes, como las que se precisan para llevar una pequeña porción del sistema al estado O , ocurren muy raramente. De esta forma, el sistema puede permanecer por largo tiempo en D , hasta que eventualmente tiene lugar una gran fluctuación espontánea que lleva una porción pequeña del sistema hasta O . Pero esta fluctuación, a diferencia de las otras, *no decae*, porque la porción que ha llegado al estado O encuentra que este nuevo estado es tan satisfactorio como el original. Esa porción estable que se queda en O constituye un *núcleo* para el crecimiento de la nueva fase. El estudio de la formación y el crecimiento de esos núcleos de fase es una rama importante de la Teoría Cinética moderna.

En la práctica, un sistema que llegó al estado D no tiene que esperar que ocurra una fluctuación *espontánea* que lo lleve a O . Lo más frecuente es que haya fluctuaciones inducidas por mecanismos externos. Por ejemplo, una sacudida o un golpe aplicado al sistema produce ondas acústicas, con regiones de condensación y rarefacción; las regiones de condensación pueden facilitar que el sistema llegue al estado O y se formen núcleos de condensación.

Sin embargo, si se comprime muy lentamente el sistema y se toman precauciones para evitar perturbaciones externas, el sistema puede permanecer por un tiempo muy largo en D antes que se forme un núcleo de la fase O . De hecho es posible, procediendo con cuidado, llevar el sistema a lo largo de la rama superior de la isoterma más allá de D , hasta puntos como E . En principio, debería ser posible, procediendo con suficiente cuidado, llevarlo hasta (casi) el punto F . La por-

ción *DEF* de la isoterma corresponde entonces a estados *metaestables* del sistema. Del mismo modo, también la parte *ONM* de la isoterma de la Fig. 11.1 corresponde a estados metaestables que se pueden alcanzar desde *O* procediendo con precauciones adecuadas¹. En cambio, el segmento intermedio *MKF* viola los criterios de estabilidad intrínseca y corresponde a estados *inestables*: por muchas precauciones que se tomen, es imposible conseguir que el sistema adopte el estado homogéneo correspondiente a un punto de ese segmento.

Un ejemplo de estado metaestable es el agua *sobreenfriada*. Es agua que se ha enfriado por debajo de 0 °C a 1 Atm de presión. Basta un ligero golpe al recipiente que contiene agua en esas condiciones para que ocurra una repentina solidificación de la misma.

La existencia de estados metaestables es importante en la Física de la Atmósfera, en relación con la condensación del vapor de agua. También ha dado lugar a interesantes aplicaciones. Una de ellas es la *cámara de niebla*, un detector de radiaciones desarrollado por Charles T. R. Wilson entre 1896 y 1912, que jugó un rol muy importante en la Física Nuclear y de Altas Energías. En la cámara de niebla se produce un vapor sobresaturado gracias al enfriamiento provocado por una brusca expansión del vapor saturado contenido en la misma. La expansión se produce mediante el movimiento de un pistón o de una membrana elástica, y el proceso se debe repetir cada vez que se usa el detector. El vapor sobresaturado así obtenido se condensa en gotas líquidas alrededor de los iones producidos por el paso de partículas cargadas de alta energía (como partículas α , β , protones, etc.). De esa forma se revela la presencia de las partículas y se determina su trayectoria. Posteriormente, en 1952, Donald A. Glaser desarrolló la *cámara de burbujas*, otro detector de partículas cuya operación se basa en un principio similar a la cámara de niebla, pero que usa un líquido sobrecalentado. El medio se vaporiza en minúsculas burbujas alrededor de los iones producidos a lo largo de las trayectorias de las partículas subatómicas. Debido a que la densidad del medio de detección (generalmente hidrógeno o deuterio líquido) es relativamente alta, la cámara de burbujas permite observar mejor los procesos de interacción entre partículas de alta energía.

Coexistencia de fases

Una fase es una parte homogénea de un sistema, limitada por superficies a través de las cuales las propiedades cambian en forma discontinua. En general cada fase puede contener varias componentes (varias especies diferentes de moléculas o iones). Por ejemplo una fase gaseosa puede consistir de una mezcla de gases, y una fase líquida puede ser una solución. En esos casos para especificar las propiedades de la fase se deben especificar las concentraciones de sus diferentes componentes. Entonces, existe la posibilidad de transferencia de materia entre fases diferentes y también de reacciones químicas.

Cuando están presentes varias fases se puede considerar que cada una de ellas es un sistema abierto, y en conjunto forman un sistema compuesto. Por lo tanto todo lo que hemos visto en el Capítulo 8 cuando estudiamos el equilibrio de un sistema compuesto se puede aplicar en el presente caso. El límite entre las fases no establece ninguna restricción y entonces se lo puede analizar con los métodos apropiados para límites no restrictivos,

Cuando varias fases están en equilibrio se deben satisfacer ciertas condiciones para que no haya transferencia de masa. Estas condiciones las obtuvimos en el Capítulo 8 donde vimos que para

¹ Es incluso posible llegar a estados metaestables de líquidos cuya presión es *negativa* (correspondientes a isothermas que cruzan la línea $p = 0$, como la que se ha dibujado en la Fig. 10.2).

que no haya transferencia de masa de un componente determinado j ($j = 1, \dots, r$) entre dos fases 1 y 2 se debe cumplir (ec. (8.22)) que *los potenciales químicos de la sustancia j en las dos fases deben ser iguales*

$$\mu_{j,1} = \mu_{j,2} \quad (11.13)$$

Recordamos que el potencial químico de la componente j en la fase i ($i = 1, 2$) se define (ec. (8.21)) como

$$\begin{aligned} \mu_{j,i} &\equiv -T_i \left(\frac{\partial S_i(E_i, V_i, n_{1,i}, \dots, n_{r,i})}{\partial n_{j,i}} \right)_{E_i, V_i, n_{1,i}, \dots, n_{j-1,i}, n_{j+1,i}, \dots, n_{r,i}} \\ &= \left(\frac{\partial G_i(T_i, p_i, n_{1,i}, \dots, n_{r,i})}{\partial n_{j,i}} \right)_{T_i, p_i, n_{1,i}, \dots, n_{j-1,i}, n_{j+1,i}, \dots, n_{r,i}} \end{aligned} \quad (11.14)$$

En general, como se ve de esta definición, el potencial químico de una determinada especie depende de las demás especies presentes en el sistema.

Equilibrio de fases en sistemas de un solo componente

Para comenzar por lo más simple estudiaremos sistemas de un solo componente. Tales sistemas pueden existir en varias fases, que pueden ser gaseosas, líquidas y varias formas cristalinas. Entre estas diferentes fases puede haber transferencia de materia (por ejemplo, en una mezcla de agua y hielo, parte del hielo, o todo él, se puede fundir).

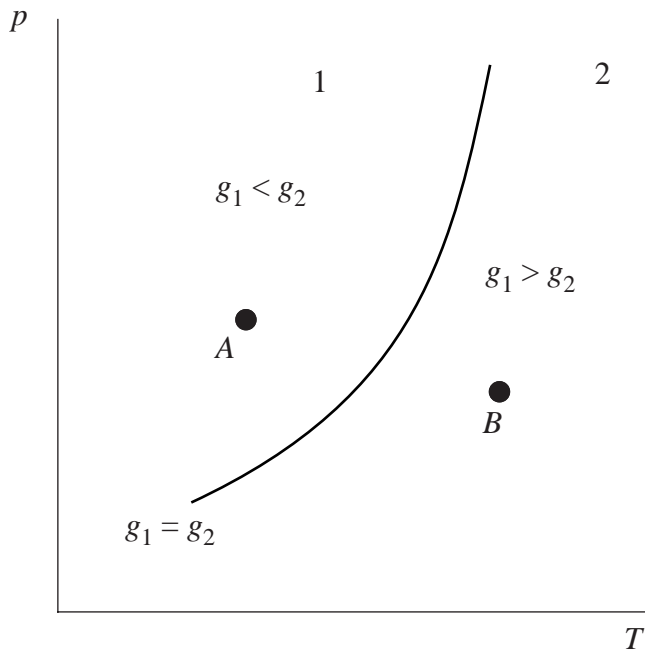


Fig. 11.6. Línea de coexistencia sobre la cual las fases 1 y 2 están en equilibrio. Esta línea está determinada por la condición $g_1=g_2$ y separa regiones en las que las fases 1 y 2, respectivamente, son las fases estables.

En el equilibrio la temperatura y la presión son iguales en ambas fases. Además, la condición de equilibrio respecto de la transferencia de masa es en este caso

$$\mu_1 = \mu_2 \quad (11.15)$$

Como en cada fase hay un solo componente, $G_i(T, p, n_i)$ es proporcional a n_i :

$$G_i(T, p, n_i) = n_i \tilde{g}_i(T, p) \quad (11.16)$$

donde

$$\tilde{g}_i(T, P) = \frac{1}{n_i} G_i(T, p, n) \quad (11.17)$$

es la correspondiente *función de Gibbs molar*. De las ecs. (11.14) y (11.16) se desprende que

$$\mu_i = \tilde{g}_i(T, p) \quad (11.18)$$

es decir, el potencial químico es simplemente la función de Gibbs molar. Por lo tanto, la condición de equilibrio (11.15) se puede escribir también como

$$\tilde{g}_1(T, p) = \tilde{g}_2(T, p) \quad (11.19)$$

Esto es, las funciones de Gibbs molares para las dos fases deben ser iguales. Se debe notar, sin embargo, que la (11.19) es menos general que la (11.14) o la (11.15), pues vale solamente para sistemas de un solo componente.

Corresponde hacer una aclaración. Hemos supuesto que el sistema se encuentra a una presión uniforme. Esto será cierto en el equilibrio siempre y cuando no tengamos en cuenta efectos de superficie. Por ejemplo, si se consideran gotas de un líquido suspendidas en su vapor, los efectos de la tensión superficial son importantes si las gotas son pequeñas, y las presiones dentro y fuera de las mismas no son iguales. Veremos más adelante las consecuencias de esto.

Línea de coexistencia

La condición (11.19) define una línea en el plano (T, p) denominada *línea de coexistencia* o *línea de equilibrio de fases* (ver Fig. 11.6). En todo punto de la línea de coexistencia los potenciales químicos de las dos fases son iguales, pero difieren en puntos fuera de esa línea. Hemos indicado con 1 y 2 las regiones donde $\tilde{g}_1(T, p) < \tilde{g}_2(T, p)$ y $\tilde{g}_2(T, p) < \tilde{g}_1(T, p)$, respectivamente. La función de Gibbs del sistema es

$$G = n_1 \tilde{g}_1(T, p) + n_2 \tilde{g}_2(T, p) \quad (11.20)$$

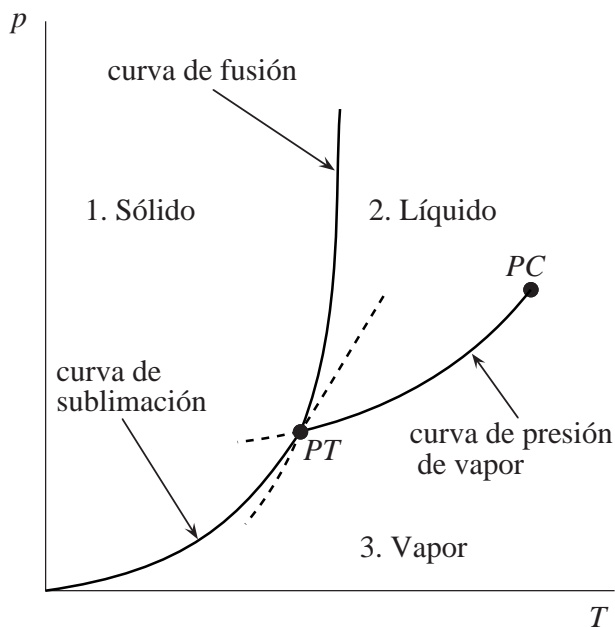


Fig. 11.7. Diagrama de fases de un sistema de un solo componente que posee un solo punto triple.

Vemos entonces que para que puedan coexistir dos fases en un sistema de un componente, no se pueden elegir la temperatura y la presión arbitrariamente: dada la temperatura, queda determinada la presión, y viceversa. Por ejemplo, el vapor de agua en equilibrio con agua a 100°C tiene siempre la presión de 1 Atm.

donde $n_1 + n_2 = n$. Para un punto como A (ver Fig. 11.6), donde $\tilde{g}_1 < \tilde{g}_2$, la función de Gibbs es mínima si toda la sustancia está en la fase 1, esto es $n_1 = n$, $n_2 = 0$ y $G = n\tilde{g}_1$. De modo semejante, para un punto como B donde $\tilde{g}_2 < \tilde{g}_1$, la función de Gibbs es mínima si toda la sustancia está en la fase 2, esto es $n_1 = 0$, $n_2 = n$ y $G = n\tilde{g}_2$. Por lo tanto, la línea de coexistencia divide al plano (T, p) en regiones donde una u otra de las fases es el estado de equilibrio estable. Sólo sobre la curva de coexistencia (donde $\tilde{g}_1 = \tilde{g}_2$, y entonces $G = n\tilde{g}_1$ independientemente de n_1 y $n_2 = n - n_1$) ambas fases pueden coexistir en equilibrio. Si las dos fases son líquido y vapor, la línea de coexistencia se llama *curva de presión de vapor*; si son sólido y vapor, se llama *curva de sublimación*, y si son sólido y líquido, *curva de fusión*.

Punto triple

Consideremos ahora el equilibrio de tres fases diferentes 1, 2, 3 (por ejemplo sólido, líquido y vapor) de un sistema de un solo componente. Puesto que el equilibrio entre las tres fases requiere que cualquier pareja de ellas esté en equilibrio, encontramos las condiciones

$$\tilde{g}_1(T, p) = \tilde{g}_2(T, p) = \tilde{g}_3(T, p) \quad (11.21)$$

Las ecs. (11.20) determinan la intersección de las tres líneas de coexistencia $\tilde{g}_1(T, p) = \tilde{g}_2(T, p)$, $\tilde{g}_2(T, p) = \tilde{g}_3(T, p)$ y $\tilde{g}_1(T, p) = \tilde{g}_3(T, p)$ (ver la Fig. 11.7). Esta intersección define un punto en el plano (T, p) que se llama *punto triple* (PT en la figura).

La Fig. (11.7) se denomina *diagrama de fases* del sistema. En general, el diagrama de fases (incluso para un sistema de un solo componente) es mucho más complicado que el que representamos en nuestra figura, pues es común que una sustancia presente varias fases cristalinas, de manera que puede haber varios puntos triples. El punto triple que mostramos en la Fig. (11.7) es la intersección de tres curvas de equilibrio de fases: la de presión de vapor, la de sublimación y la de fusión. En el punto triple las tres fases están en equilibrio entre sí. El punto triple del agua, por ejemplo, ocurre a $p = 4.58$ mm de Hg y $T = 0.01$ °C. Debido a que el hielo, el agua y el vapor de agua coexisten a una *única* temperatura, se usa el punto triple del agua como el punto fijo de la escala de temperatura absoluta.

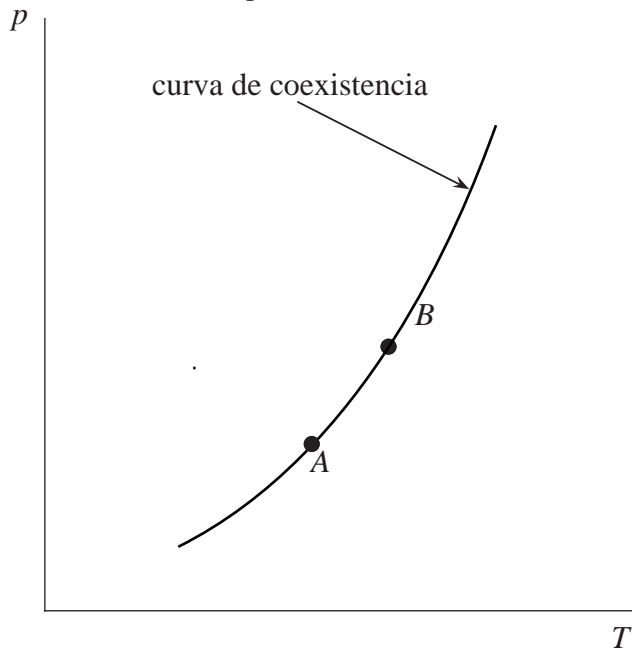


Fig. 11.8. Dos puntos próximos de la curva de coexistencia.

Puesto que las (11.20) son dos ecuaciones con dos incógnitas, es evidente que *el número máximo de fases que pueden coexistir en un sistema de un solo componente es tres*. Por otra parte una sustancia pura puede existir en más de una forma alotrópica, y entonces tiene varios puntos triples.

Volviendo a la Fig. 11.7, vemos que las tres curvas de equilibrio de fases dividen al plano (T, p) en tres regiones en las cuales la fase sólida, la líquida y la gaseosa son los estados estables (pues tienen el potencial químico más bajo). En cada una de estas regiones, además de los estados de equilibrio estable, existen estados metaestables que bajo condiciones apropiadas subsisten por tiempos bastante largos, como hemos visto. Por ejemplo puede existir vapor sobresaturado en la región 2 de la Fig. (11.7), por encima de la presión de saturación del vapor. De modo semejante, puede haber líquidos sobreenfriados en la región 1, o líquidos sobrecalentados en la región 3. En estos casos la persistencia del estado metaestable depende de la ausencia de núcleos que puedan iniciar la condensación o de otras perturbaciones.

En la Fig. (11.7) mostramos también el punto crítico, donde termina la curva de presión de vapor. Ya habíamos mencionado este punto al discutir el comportamiento de los gases reales (Capítulo 10), y más adelante volveremos sobre el tema.

La ecuación de Clausius-Clapeyron

La ecuación de Clausius-Clapeyron es la ecuación diferencial de la curva de coexistencia. Dicha ecuación determina la pendiente de la curva de coexistencia en función del calor latente y de la discontinuidad del volumen asociados con el cambio de fase.

Consideremos dos puntos A y B sobre una curva de coexistencia (ver Fig. 11.8). El equilibrio de las fases requiere que en dichos puntos

$$\mu_1(A) = \mu_2(A) \quad (11.22)$$

y

$$\mu_1(B) = \mu_2(B) \quad (11.23)$$

Si restamos (11.22) de (11.23) resulta

$$\mu_1(B) - \mu_1(A) = \mu_2(B) - \mu_2(A) \quad (11.24)$$

Si A y B son muy próximos entre sí:

$$\mu_1(B) - \mu_1(A) = -\tilde{s}_1 dT + \tilde{v}_1 dp \quad (11.25)$$

y

$$\mu_2(B) - \mu_2(A) = -\tilde{s}_2 dT + \tilde{v}_2 dp \quad (11.26)$$

Aquí \tilde{s}_1, \tilde{s}_2 son las entropías molares y \tilde{v}_1, \tilde{v}_2 los volúmenes molares correspondientes a cada una de las fases. Introduciendo ahora las (11.25) y (11.26) en la (11.24) encontramos la ecuación diferencial de la curva de coexistencia:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\tilde{s}_2 - \tilde{s}_1}{\tilde{v}_2 - \tilde{v}_1} = \frac{\Delta\tilde{s}}{\Delta\tilde{v}} = \frac{\Delta\tilde{h}}{T\Delta\tilde{v}} \quad (11.27)$$

Esta expresión es la *ecuación de Clausius-Clapeyron*. En la misma $\Delta\tilde{s}$, $\Delta\tilde{h}$ y $\Delta\tilde{v}$ son las discontinuidades de la entropía, la entalpía y el volumen molares correspondientes al cambio de fase. Un cambio de fase sólido \rightarrow vapor, sólido \rightarrow líquido o líquido \rightarrow vapor está siempre asociado con un aumento de la entalpía, de modo que $\Delta\tilde{h}$ es siempre positivo. Dicho aumento $\Delta\tilde{h} = \tilde{\ell}$ es el *calor latente* molar (de sublimación, fusión o vaporización, según corresponda). En cuanto al signo de $\Delta\tilde{v}$, para la mayoría de las sustancias los mencionados cambios de fase están acompañados por un aumento de volumen, de modo que generalmente $\Delta\tilde{v}$ es positivo. Sin embargo, hay algunas sustancias para las cuales la fusión está acompañada por una disminución del volumen (esto es, el líquido es más denso que el sólido). Si $\Delta\tilde{v}$ es positivo, vemos de la (11.26) que dp/dT es positivo, esto es, si se incrementa la presión, la temperatura de coexistencia aumenta (por ejemplo, el punto de ebullición del agua aumenta con la presión). Esto no es cierto, en cambio, para la fusión del hielo; el volumen específico del agua (a presiones ordinarias) es *menor* que el volumen específico del hielo a la misma presión y temperatura. Por lo tanto $\Delta\tilde{v}$ es negativo para la transición hielo \rightarrow agua, y el punto de congelación del agua descende si se aumenta la presión.

Es interesante observar que la ecuación de Clausius-Clapeyron se podría haber obtenido directamente a partir de la tercera relación de Maxwell (ec. (7.46)):

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (11.28)$$

Sobre la curva de coexistencia la presión no depende del volumen y es función de la temperatura solamente. Por lo tanto el segundo miembro de la (11.28) es $(dp/dT)_{\text{coex}}$ y el primer miembro es $\Delta S/\Delta V$ (o bien $\Delta H/T\Delta V$).

Aplicaciones de la ecuación de Clausius-Clapeyron

Dependencia del punto de fusión con la presión

Dijimos antes que el punto de congelación del agua disminuye con la presión. Veamos la magnitud de este efecto. El calor latente molar de fusión del agua es de aproximadamente 6.02×10^{10} erg/mol, el volumen molar del hielo a 273 °K es de $19.6 \text{ cm}^3/\text{mol}$ y el del agua a la misma temperatura es de $18.0 \text{ cm}^3/\text{mol}$. Reemplazando estos valores en la ecuación de Clausius-Clapeyron resulta (recordando que $1 \text{ bar} = 10^6 \text{ dinas/cm}^2$ y $1 \text{ Atm} = 1.01325 \text{ bar}$):

$$\frac{dp}{dT} = \frac{6.02 \times 10^{10}}{273 \times (18.0 - 19.6)} = -138 \frac{\text{bar}}{^\circ\text{K}} = -136 \frac{\text{Atm}}{^\circ\text{K}} \quad (11.29)$$

Este resultado indica que el efecto es pequeño: para reducir en 1 °K la temperatura de fusión del hielo la presión tiene que aumentar en 136 Atm.

Es el descenso del punto de fusión del hielo por efecto de la presión lo que permite el movimiento de los glaciares. Las partes más profundas de un glaciar se pueden fundir bajo el peso del hielo que tienen encima y esto permite que fluyan. De esta manera el hielo que está en contacto con alguna roca del lecho del glaciar puede fluir alrededor de la roca. De modo semejante, cuando se patina sobre hielo, la fusión del hielo que está en contacto con el patín produce una lubricación que facilita que éste se deslice.

Dependencia del punto de ebullición con la presión

Puesto que $\Delta \tilde{v}$ es siempre positivo en la transformación líquido \rightarrow vapor, si se aumenta la presión sobre un líquido el punto de ebullición asciende siempre. Consideraremos otra vez el caso del agua. El calor latente específico de vaporización del agua es de 2.257×10^{10} erg/g, el volumen específico del agua a 373 °K y 1 atm es de $1.043 \text{ cm}^3/\text{g}$ y el del vapor a la misma temperatura y presión es de $1.673 \times 10^3 \text{ cm}^3/\text{g}$. Introduciendo estos valores en la ecuación de Clausius-Clapeyron resulta:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{2.257 \times 10^{10}}{373 \times 1.762 \times 10^3} = 3.62 \times 10^4 \frac{\text{dinas}}{\text{cm}^2 \cdot ^\circ\text{K}} = 27 \frac{\text{mm Hg}}{^\circ\text{K}} \quad (11.30)$$

La presión atmosférica al nivel del mar es (aproximadamente) $1 \text{ Atm} = 1.0132 \times 10^6 \text{ dinas/cm}^2$. A 8 km de altura la presión es aproximadamente $3.6 \times 10^5 \text{ dinas/cm}^2$. Luego $\Delta p = -6.5 \times 10^5 \text{ dinas/cm}^2$ y resulta $\Delta T \approx -18^\circ\text{C}$, es decir, a esa altura el agua hierve a poco más de 80°C . Se puede apreciar que el efecto es importante y relativamente fácil de observar.

La curva de presión de vapor

Para obtener la curva de presión de vapor hay que integrar la ecuación de Clausius-Clapeyron, en general en forma numérica. Solo haciendo simplificaciones bastante groseras la curva se puede calcular analíticamente. En primer lugar podemos desprestigiar el volumen del líquido en comparación con el del vapor (pues $\tilde{v}_1 \ll \tilde{v}_2$) y poner $\Delta\tilde{v} \approx \tilde{v}_2$ (para agua cerca del punto de ebullición esto introduce un error menor del 0.1%). En segundo lugar supondremos que el vapor se comporta como un gas ideal, esto es $p\tilde{v}_2 = RT$. Sustituyendo en la (11.27) resulta:

$$\frac{d}{dT} \ln(p) = \frac{\tilde{\ell}_v}{RT^2} \quad (11.31)$$

Para agua en el punto normal de ebullición, esta fórmula da $dp/dT = 3.56 \times 10^4$ dinas/cm² °K, que difiere en un 2% del valor exacto (11.30). Si se supone que el calor latente de vaporización $\tilde{\ell}_v$ se mantiene constante, la ec. (11.31) se puede integrar y resulta:

$$p = \text{cte.} \times e^{-\frac{\tilde{\ell}_v}{RT}} \quad (11.32)$$

La fórmula (11.32) sólo se puede usar sobre intervalos pequeños de temperatura. Sobre intervalos considerables de T los errores de la (11.32) se hacen grandes debido a que el calor latente de vaporización varía de manera muy apreciable. En particular, $\tilde{\ell}_v$ se anula a la temperatura crítica (para el agua $T_C = 647.31$ °K).

Remitiéndonos a la Fig. 10.1, las dos fases coexisten en el intervalo horizontal ($V = \text{const}$) de las isothermas correspondientes a $T < T_C$. Supongamos que ese diagrama corresponde a 1 mol de fluido. En un punto intermedio de ese intervalo hay una fracción α del fluido en la fase líquida y una fracción $1 - \alpha$ en la fase vapor, y el volumen del fluido es

$$V = \alpha\tilde{v}_{\text{líquido}} + (1 - \alpha)\tilde{v}_{\text{vapor}} \quad (11.33)$$

El extremo derecho del tramo horizontal corresponde a tener todo el fluido en el estado de vapor saturado ($\alpha = 0$) y entonces

$$V = \tilde{v}_{\text{vapor}} \quad (11.34)$$

En el extremo izquierdo del tramo todo el vapor se ha condensado ($\alpha = 1$) y tendremos

$$V = \tilde{v}_{\text{líquido}} \quad (11.35)$$

Por lo tanto la línea de trazos de la Fig. 10.1 representa los volúmenes molares de las dos fases, en función de la presión, y tiene una forma semejante a la Fig. 11.11 en la que se representan los volúmenes molares en función de la temperatura.

El punto crítico

La curva de presión de vapor termina abruptamente en el punto crítico (marcado PC en la Fig. 11.7). Vamos a analizar ahora el significado físico de este punto.

A medida que se sigue la curva de presión de vapor hacia el punto crítico (ver Fig. 11.9) el calor latente de vaporización $\tilde{\ell}_v$ y el cambio de volumen $\Delta\tilde{v}$ decrecen y finalmente se anulan en el

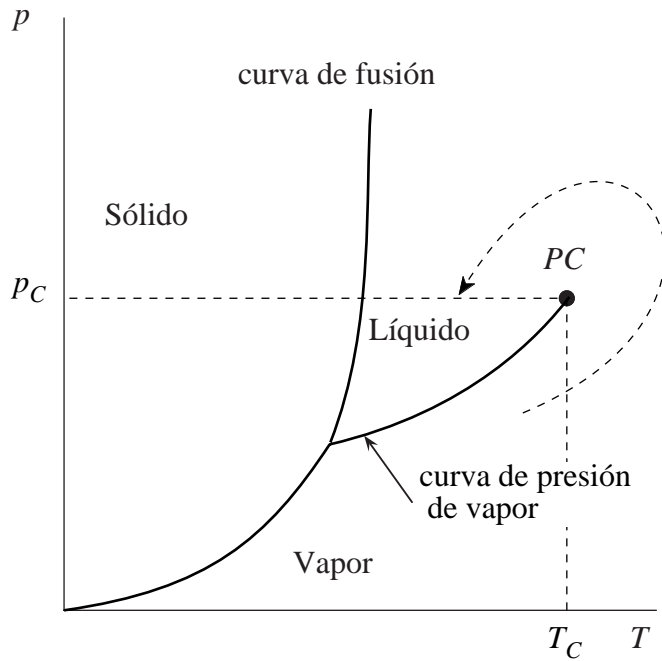


Fig. 11.9. La curva de presión de vapor y el punto crítico. La trayectoria de trazos indica una transformación de vapor a líquido sin transición de fase.

punto crítico. En la Fig. 11.10 mostramos el comportamiento del calor latente de vaporización del agua y en la Fig. 11.11 el comportamiento típico de los volúmenes molares de un líquido y su vapor en equilibrio como función de la temperatura: se ve que a la temperatura crítica los volúmenes molares del líquido y su vapor se hacen iguales (ver también la Fig. 10.1 donde se representa la ecuación de estado de un gas real). A temperaturas inferiores a la temperatura crítica el fluido puede coexistir en dos estados con volúmenes molares diferentes: la fase líquida con $\tilde{v}_{\text{líquido}} < \tilde{v}_C$ y la fase vapor con $\tilde{v}_{\text{vapor}} < \tilde{v}_C$. A la temperatura crítica T_C ambos volúmenes molares se hacen iguales a \tilde{v}_C . Si la temperatura es superior a T_C la sustancia existe en una sola fase fluida.

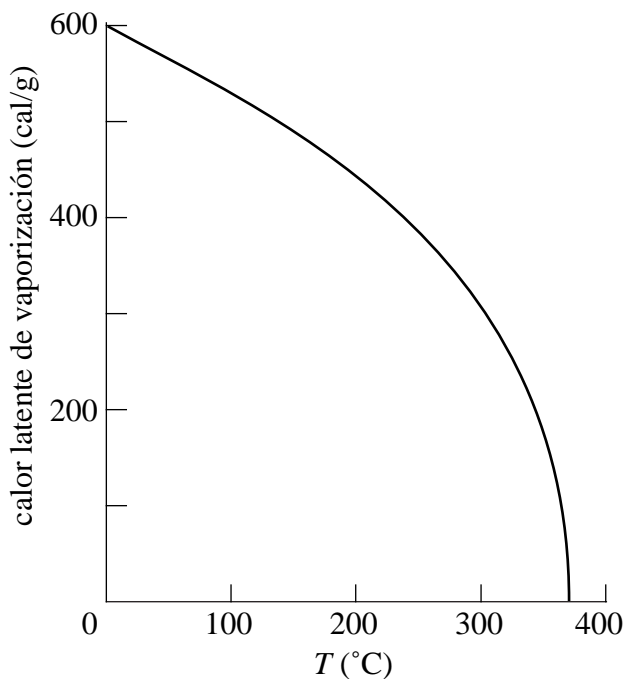


Fig. 11.10. Dependencia con la temperatura del calor latente de vaporización del agua.

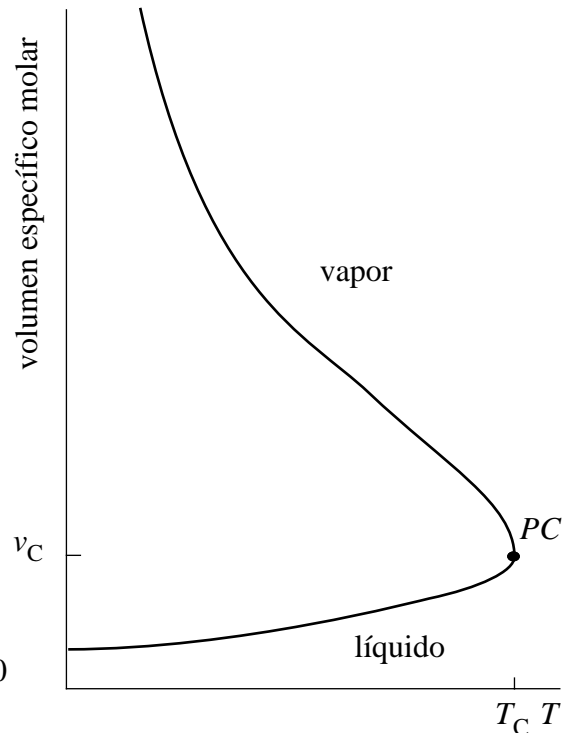


Fig. 11.11. Dependencia con la temperatura del volumen específico de un líquido en equilibrio con su vapor.

Experimentalmente se encuentra que la isoterma crítica de una sustancia tiene un punto de inflexión en el cual

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T_C} = \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_{T_C} = 0 \quad (11.36)$$

y donde además se anulan también derivadas de orden superior, en contraste con lo que predice la ecuación de van der Waals. Por este motivo, en el entorno del punto crítico una sustancia presenta propiedades peculiares, y es muy difícil dar una descripción adecuada de las mismas.

En el punto crítico la compresibilidad isotérmica K_T es infinita. Por lo tanto, las fluctuaciones de densidad pequeñas no inducen fuerzas de recuperación, y pueden crecer hasta hacerse muy grandes. Debido a las grandes fluctuaciones de densidad que ocurren en un fluido en las proximidades del punto crítico, un haz de luz que atraviesa el fluido se dispersa fuertemente, lo cual confiere al medio un aspecto opalescente. Este fenómeno se denomina *opalescencia crítica* y desempeñó un rol importante en el desarrollo de la teoría de las fluctuaciones termodinámicas.

Surge natural preguntarse si existe también un punto crítico sobre la curva de fusión. La evidencia experimental parece indicar que no. Esta conclusión se apoya en un argumento teórico (que sin embargo no goza de aceptación general). La diferencia fundamental entre los sólidos cristalinos y los líquidos, es que los primeros tienen una estructura geométrica en la cual hay direcciones preferidas, mientras que los líquidos son isótropos. Ahora bien, o un sistema posee ciertas simetrías geométricas, o no las posee. No es posible una transición continua entre un estado de cosas y el otro. Pero la existencia de un punto crítico implica que tales transiciones continuas pueden ocurrir, pues a medida que nos aproximamos a él a lo largo de la curva de coexistencia, las propiedades de las dos fases se hacen cada vez más semejantes, hasta que coinciden en el punto crítico. Como no parece posible tal transición continua entre una fase con simetrías y otra que no las tiene, no debería existir un punto crítico sobre la curva de fusión².

Efecto de la presión externa sobre la presión de vapor

Se ha observado que cuando un líquido está sometido a una fuerte presión externa, la presión de vapor aumenta. La presión externa sobre el líquido se puede ejercer empleando un gas inerte. En la práctica esto significa que, en primera aproximación, sólo la fase líquida está experimentando la presión, mientras que el vapor no la experimenta. Esta situación se puede idealizar como se muestra en la Fig. 11.12, donde las dos fases 1 y 2 están separadas por una membrana que es permeable para la fase 2 pero no para la fase 1.

Para encontrar el efecto sobre p_2 de una variación dp_1 de p_1 usaremos la relación

$$d\mu_1 = d\mu_2 \quad (11.37)$$

Puesto que la temperatura es constante, tendremos

$$d\mu_1 = \bar{v}_1 dp_1 \quad , \quad d\mu_2 = \bar{v}_2 dp_2 \quad (11.38)$$

Sustituyendo estas expresiones en (11.37), obtenemos

² Este argumento es cuestionable. En efecto, en los líquidos existen grupos de moléculas que tienen estructuras ordenadas; por otra parte, salvo que se trate de monocristales, las estructuras simétricas de los sólidos no se extienden a todo el material, sino que éste está compuesto por un conjunto de granos cristalinos orientados más o menos aleatoriamente. Por lo tanto no es impensable una transición continua entre ambos.

$$\tilde{v}_1 dp_1 = \tilde{v}_2 dp_2 \quad (11.39)$$

de donde resulta

$$\frac{dp_2}{dp_1} = \frac{\tilde{v}_1}{\tilde{v}_2} = \frac{\rho_2}{\rho_1} \quad (11.40)$$

donde ρ es la densidad. Esta ecuación se conoce como la *relación de Poynting*.

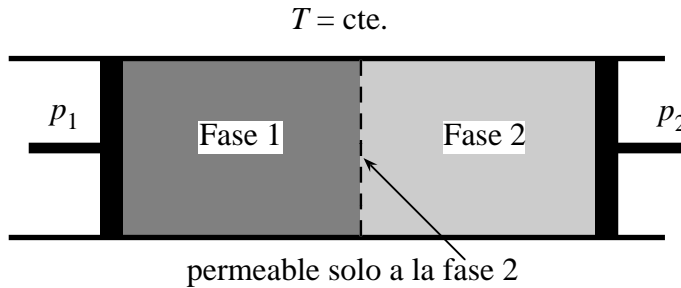


Fig. 11.12. Diagrama para obtener la relación de Poynting.

En el caso que la fase 2 sea un vapor y la fase 1 un líquido o un sólido, la (11.40) se puede integrar en forma aproximada, suponiendo que el vapor se comporta como un gas ideal, y que la densidad de la fase condensada no es afectada por la presión. Suponemos entonces $\tilde{v}_2 = RT/p_2$ con lo cual la (11.40) se escribe

$$RT d \ln p_2 = \tilde{v}_1 dp_1 \quad (11.41)$$

Si ahora suponemos $\tilde{v}_1 = \text{cte.}$ podemos integrar esta ecuación y obtener la *ecuación de Gibbs*:

$$RT \ln \frac{p'_2}{p_2} = \tilde{v}_1 (p'_1 - p_1) \quad (11.42)$$

En el caso de un líquido sometido a una presión externa, p_2 es la presión de vapor normal a la temperatura T (y en este caso $p_1 = p_2$), y p'_2 es la presión de vapor cuando la fase condensada está sometida a una presión externa p'_1 .

Estos resultados son importantes para el equilibrio de aerosoles, esto es, sistemas heterogéneos constituidos por gotas líquidas dispersas en un medio gaseoso. Debido a la tensión superficial el líquido dentro de una gota está sometido a una presión de superficie que es inversamente proporcional al radio de la gota y que se suma a la presión del medio gaseoso que la rodea. En este caso, entonces, la tensión superficial es el agente que provee la presión externa. Debido a que esta presión externa depende del radio de la gota, las gotas de diferente tamaño no están en equilibrio y las más grandes (cuya presión de vapor es menor) tienden a crecer a expensas de las más pequeñas (que tienen una presión de vapor mayor) como veremos en el Capítulo 15.

La regla de las fases de Gibbs para sistemas de muchos componentes

En un sistema de muchos componentes los respectivos números de moles se encuentran generalmente en proporciones diferentes en cada fase, por lo que las fases difieren no sólo en su forma cristalina o su estado de agregación, sino también en su composición. Por ejemplo, si se lleva a la ebullición una solución de sal en agua, ocurre un cambio de fase en el cual la fase gaseosa es agua casi pura, mientras que la fase líquida coexistente contiene ambos componentes. La diferencia de composición entre las dos fases es en este caso la base de la purificación por destilación.

El problema de como tratar la coexistencia de fases en un sistema de varios componentes es en realidad simple. Basta considerar cada fase como un sistema simple diferente, y el sistema dado como un sistema compuesto. Los límites entre las fases no imponen restricciones y se analizan con los métodos apropiados para límites no restrictivos. Esto es, pediremos que haya equilibrio respecto de la temperatura, la presión y el intercambio de materia entre las fases coexistentes.

Por ejemplo, consideremos un recipiente mantenido a la temperatura T y la presión p y que contiene una mezcla de dos componentes.

Supongamos que se observa que el sistema contiene *dos* fases, una sólida y una líquida. Quere-
mos encontrar la composición de cada una de ellas.

El potencial químico del primer componente en la fase líquida es $\mu_1^{(L)}(T, p, x_1^{(L)})$ y en la fase sólida es $\mu_1^{(S)}(T, p, x_1^{(S)})$ donde $x_1^{(L,S)}$ es la fracción molar del primer componente:

$$x_1^{(L,S)} = \frac{n_1^{(L,S)}}{n_1^{(L,S)} + n_2^{(L,S)}} \quad (11.43)$$

La condición de equilibrio respecto de la transferencia de masa del primer componente de una fase a otra es

$$\mu_1^{(L)}(T, p, x_1^{(L)}) = \mu_1^{(S)}(T, p, x_1^{(S)}) \quad (11.44)$$

De manera semejante el potencial químico del segundo componente en la fase líquida es $\mu_2^{(L)}(T, p, x_1^{(L)})$ y en la fase sólida es $\mu_2^{(S)}(T, p, x_1^{(S)})$ donde hemos escrito estos potenciales en función de $x_1^{(L,S)}$ en vez de $x_2^{(L,S)}$, puesto que en cada una de las fases $x_1 + x_2 = 1$. Así obtenemos una segunda ecuación:

$$\mu_2^{(L)}(T, p, x_1^{(L)}) = \mu_2^{(S)}(T, p, x_1^{(S)}) \quad (11.45)$$

En consecuencia, dados T y p , el sistema (11.44), (11.45) nos permite determinar $x_1^{(L)}$ y $x_1^{(S)}$.

Supongamos ahora que observamos *tres* fases coexistentes en nuestro sistema de dos componentes, que designamos I, II y III. Tendremos *dos* ecuaciones para el primer componente:

$$\mu_1^I(T, p, x_1^I) = \mu_1^{II}(T, p, x_1^{II}) = \mu_1^{III}(T, p, x_1^{III}) \quad (11.46)$$

y un par de ecuaciones semejantes para el segundo componente. En total tenemos entonces cuatro ecuaciones y sólo tres variables de composición: x_1^I , x_1^{II} y x_1^{III} . Esto significa que *no* tenemos la libertad de especificar a priori tanto T como p : si especificamos T , las cuatro ecuaciones determinarán p , x_1^I , x_1^{II} y x_1^{III} . Es posible entonces especificar arbitrariamente una temperatura y una presión y encontrar un estado de dos fases, pero si se especifica la temperatura, un estado de tres fases puede existir solamente para un valor particular de la presión.

En el mismo sistema, nos podemos preguntar si es posible que exista un estado en el cual coexistan *cuatro* fases. De forma análoga a la (11.46) tendremos ahora *tres* ecuaciones para el primer componente y otras tres para el segundo. Por lo tanto tenemos ahora seis ecuaciones para T , p , x_1^I , x_1^{II} , x_1^{III} y x_1^{IV} . Esto significa que podemos tener cuatro fases coexistentes, pero sólo para una temperatura y una presión únicas. Ni la presión ni la temperatura se pueden elegir arbitrariamente: son propiedades intrínsecas del sistema.

Es evidente que *en un sistema de dos componentes no pueden coexistir cinco fases*, porque las ocho ecuaciones que resultan sobredeterminan las siete variables $T, p, x_1^I, x_1^{II}, x_1^{III}, x_1^{IV}$ y x_1^V y en general no hay solución.

Es fácil repetir el recuento anterior de variables y ecuaciones para un sistema multicomponente y polifásico.

En un sistema con r componentes, los potenciales químicos en la fase I son funciones de las variables $T, p, x_1^I, \dots, x_{r-1}^I$; los potenciales químicos de la fase II son funciones de $T, p, x_1^{II}, \dots, x_{r-1}^{II}$, y así sucesivamente. Luego, si tenemos m fases el conjunto completo de variables independientes está constituido por T, p y $m(r-1)$ fracciones molares: en total $2 + m(r-1)$ variables. Por otra parte existen $m-1$ ecuaciones de igualdad de los potenciales químicos para cada componente, o sea en total $r(m-1)$ ecuaciones. Por lo tanto, el número f de variables que podemos asignar arbitrariamente es $[2 + m(r-1)] - [r(m-1)]$, esto es

$$f = r - m + 2 \quad (11.47)$$

Este resultado se puede enunciar del modo siguiente:

*Regla de las fases de Gibbs*³:

en un sistema con r componentes y m fases coexistentes es posible fijar arbitrariamente los valores de $f = r - m + 2$ variables del conjunto $[T, p, x_1^I, x_2^I, \dots, x_{r-1}^M]$ o del conjunto $[T, p, \mu_1, \mu_2, \dots, \mu_r]$.

El número f se puede interpretar también como el *número de grados de libertad termodinámicos* (que ya introdujimos al estudiar la relación de Gibbs-Duhem), definidos como el número de *parámetros intensivos* capaces de variación independiente. Para justificar esta interpretación podemos calcular directamente el número de grados de libertad termodinámicos y comprobar que ese número está de acuerdo con la ec. (11.47). En efecto, existen $r+2$ parámetros intensivos, pero entre ellos hay m relaciones de Gibbs-Duhem (una para cada fase) y en consecuencia $f = r - m + 2$.

Transiciones de fase de orden superior

En las transformaciones de fase del primer orden que estudiamos hasta aquí, la entropía, el volumen y otros parámetros molares sufren cambios discontinuos. La discontinuidad de la entropía da lugar al calor latente de transición. Este no es el único tipo de transición que se observa, pues en la naturaleza ocurren transiciones de fase de orden superior, en las cuales los parámetros molares son continuos, pero sus *derivadas* (es decir, magnitudes como C_p, α_p y K_T) son discontinuas. No trataremos aquí en detalle el tema de las transiciones de fase de orden superior, sino que nos limitaremos a presentar algunos comentarios de carácter general.

Un primer intento de clasificación de las transiciones de fase fue dado por Ehrenfest. De acuerdo con ese esquema, en una transición de fase del primer orden \tilde{g} es continua, pero sus derivadas

³ La Regla de las Fases fue deducida por Gibbs en 1875 a partir de una teoría general del equilibrio de sistemas heterogéneos que el mismo publicó en una modesta revista (Transactions of the Connecticut Academy). El trabajo original, *On the Equilibrium of Heterogeneous Substances*, es de fundamental importancia. Tiene casi 300 páginas y no se limita a considerar sólo los efectos químicos, sino que incluye también los producidos por la gravedad, la capilaridad y las deformaciones no homogéneas.

primeras $\tilde{s} = -(\partial\tilde{g}/\partial T)_p$ y $\tilde{v} = -(\partial\tilde{g}/\partial p)_T$ son discontinuas; en una transición de fase del segundo orden \tilde{g} , \tilde{s} y \tilde{v} son continuas, pero las *derivadas segundas* de \tilde{g} (esencialmente C_p , α_p y K_T) son discontinuas, y así sucesivamente para las transiciones de orden superior al segundo. Al proponer esta clasificación, Ehrenfest tenía en mente discontinuidades *finitas*, esto es, saltos de las derivadas segundas de \tilde{g} , análogos a los saltos finitos del volumen molar y la entropía molar que ocurren en las transiciones de fase del primer orden. Sin embargo, este tipo simple de transiciones de fase de orden superior es muy raro. Actualmente se cree que la aparición de superconductividad para campo magnético nulo es la única transición de fase de segundo orden en la cual las derivadas de \tilde{g} tienen un salto finito. En los demás casos conocidos de transiciones de orden superior, las discontinuidades de las derivadas de \tilde{g} son *infinitas*. Así ocurre, por ejemplo, en la transición del segundo orden que marca el comienzo de una disposición iónica ordenada en una aleación, en la cual C_p se hace infinitamente grande a la temperatura de transición.

Una teoría de estas últimas transiciones fue desarrollada por Laszlo Tisza para estudiar la “línea λ ” que marca la transición entre las fases normal (helio I) y superfluida (helio II) del ^4He , en la cual C_p diverge. La idea básica de esta teoría es que una transición de fase del segundo orden ocurre cuando el sistema atraviesa una *región crítica*. Una región crítica es análoga al punto crítico que ya estudiamos en relación con la coexistencia líquido-vapor para un sistema de un componente, allí también aparecen discontinuidades infinitas en las derivadas de \tilde{g} . Observando la Fig. 11.9 vemos que a lo largo de la línea de coexistencia de fases no se satisfacen los criterios de estabilidad, que sí se satisfacen más allá del punto crítico. El punto crítico marca pues la frontera entre la estabilidad definida y la inestabilidad definida. De manera análoga, una transición de fase de segundo orden se puede considerar como la manifestación de una inestabilidad incipiente.

En un sistema de un único componente, la transición que ocurre en el punto crítico tiene lugar para un único juego de valores de la presión y la temperatura, es decir, en un dominio de dimensión nula en el plano (p, T) . Pero en un sistema de varias componentes pueden existir *regiones críticas* multidimensionales que se observan fácilmente. De hecho, de acuerdo con la Regla de las Fases, un sistema de dos fases y r componentes tiene r grados de libertad. Por lo tanto en ese caso el límite de la región de dos fases tiene $r - 1$ grados de libertad. El límite de la región de dos fases es una región crítica, luego las regiones críticas tienen $r - 1$ dimensiones.

Los criterios de estabilidad que estudiamos en el Capítulo 9 surgen de pedir que la forma cuadrática que expresa el diferencial segundo de la energía interna molar $d^2\tilde{e}$ sea definida positiva para todo desplazamiento infinitesimal desde el estado de equilibrio. En un sistema inestable, $d^2\tilde{e}$ puede ser negativo para algún desplazamiento desde el equilibrio. La frontera entre la estabilidad y la inestabilidad ocurre entonces cuando $d^2\tilde{e}$ es *semidefinido positivo*, esto es, cuando para cualquier desplazamiento infinitesimal la correspondiente forma cuadrática es positiva o nula, pero nunca negativa. Para investigar las transiciones de fase de segundo orden es preciso entonces estudiar las condiciones matemáticas bajo las cuales la forma cuadrática que expresa $d^2\tilde{e}$ en el entorno de la región crítica es semidefinida positiva.

El lector puede encontrar más detalles acerca de estos temas en los libros siguientes: H. B. Callen, *Termodinámica*, L. D. Landau, E. M. Lifschitz y L. P. Pitaevskii, *Statistical Physics* y M. W. Zemansky y R. H. Dittman, *Calor y Termodinámica*.

12. TERMODINÁMICA DE SOLUCIONES

Estudiaremos ahora algunas propiedades termodinámicas de soluciones y mezclas de gases. Es bien sabido que si disolvemos azúcar en agua, las propiedades de la solución difieren de las del agua pura en muchos aspectos importantes. Entre ellos se encuentra que hierve a una temperatura mayor y se congela a una temperatura menor. Si separamos la solución del agua pura por medio de una membrana semipermeable, es decir impermeable al azúcar y permeable al agua, para tener ambos líquidos en equilibrio es preciso que las presiones sobre los mismos sean considerablemente diferentes; esta diferencia de presión (llamada *presión osmótica*) es de gran importancia en los procesos biológicos. Lo que haremos ahora es usar la Termodinámica para relacionar esas propiedades de las soluciones con otras propiedades como la presión de vapor.

Para comenzar recordaremos algunas propiedades de la presión de vapor de mezclas y soluciones. Se trata de un conjunto de “leyes” empíricas, en realidad idealizaciones que las sustancias reales cumplen sólo aproximadamente, así como los gases reales siguen en forma aproximada la ley $pV = nRT$. A partir de estas leyes empíricas deduciremos otras propiedades de las soluciones usando los métodos de la Termodinámica.

La ley de Gibbs-Dalton

Esta ley es una extensión a las mezclas de la ley de los gases ideales. Trataremos solamente mezclas de dos gases, puesto que la generalización a mezclas de varios gases es obvia. Consideremos entonces una mezcla de n_A moles de un gas A con n_B moles de un gas B . Vamos a suponer que cada gas *puro* cumple la ecuación de los gases ideales. Queremos saber como será el comportamiento de la mezcla.

Supongamos que ponemos esta mezcla en contacto con el gas puro A a través de una membrana

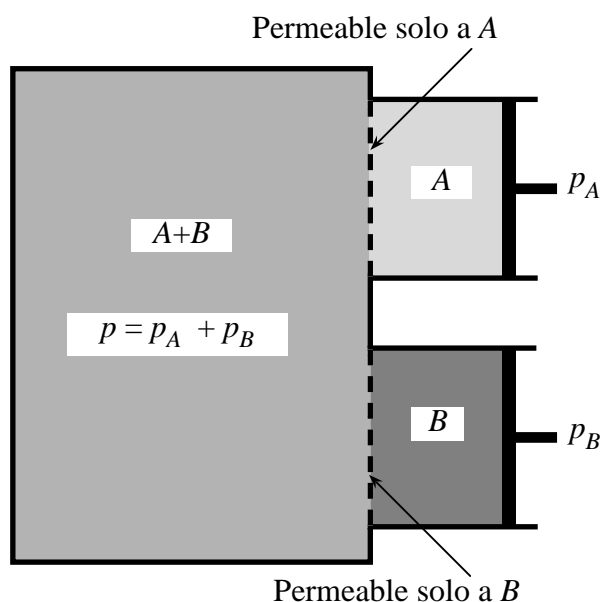


Fig. 12.1. Diagrama para discutir la ley de Gibbs-Dalton.

ideal permeable sólo a A , y que ajustamos la presión del gas *puro* A a un valor p_A , tal que haya equilibrio respecto del intercambio de masa de A a través de la membrana. Suponemos que la temperatura es la misma en todas partes. Para el gas B adoptamos una disposición semejante (Fig. 12.1).

La ley de Gibbs-Dalton se puede enunciar del modo siguiente: si p y V son la presión y el volumen totales de la mezcla, entonces

$$p = p_A + p_B \quad (12.1)$$

donde

$$p_A = \frac{n_A RT}{V} \quad , \quad p_B = \frac{n_B RT}{V} \quad (12.2)$$

De estas ecuaciones resulta de inmediato que

$$pV = (n_A + n_B)RT \quad (12.3)$$

y

$$p_A = \left(\frac{n_A}{n_A + n_B} \right) p = x_A p \quad , \quad p_B = \left(\frac{n_B}{n_A + n_B} \right) p = x_B p \quad (12.4)$$

donde x_A, x_B son las fracciones molares de A y B en la mezcla ($x_A + x_B = 1$). Esta ley fue enunciada por John Dalton en 1801, y se puede deducir de la Teoría Cinética si se supone que A y B son gases ideales que no interactúan. Debe quedar claro que no necesariamente una mezcla de gases cumple la ley de Gibbs-Dalton, incluso cuando A y B por separado cumplen la ecuación de estado de los gases ideales. Por ejemplo, puede ocurrir que A y B reaccionen químicamente al mezclarlos. De cualquier forma, el concepto de equilibrio representado en la Fig. 12.1 (que se debe a Gibbs) vale *siempre*, incluso si la mezcla no cumple la ley de Gibbs-Dalton (o sea si $p \neq p_A + p_B$, e incluso si los gases puros no son ideales). Las presiones p_A y p_B correspondientes a dicho equilibrio se denominan *presiones parciales* de A y B , respectivamente.

Podemos usar el resultado (10.24) para obtener una expresión del potencial químico de A en la mezcla (suponiendo que A sea un gas ideal en el estado puro). En el equilibrio de la Fig. 12.1, el potencial químico de A debe ser el mismo de ambos lados de la membrana, luego

$$\mu_A = RT \ln p_A + \mu_A^0(T) \quad (12.5)$$

En esta expresión μ_A es el potencial químico de A en la mezcla, y p_A es la presión del gas *puro* A en equilibrio con la mezcla.

Si se cumple la ley de Gibbs-Dalton, $p_A = x_A p$, donde p es la presión total de la mezcla y x_A la fracción molar de A en la mezcla. Sustituyendo esta expresión de p_A en la (12.5) se encuentra

$$\mu_A = RT \ln x_A + RT \ln p + \mu_A^0(T) \quad (12.6)$$

Si no estamos considerando variaciones de la presión total de la mezcla, entonces el término $RT \ln p$ se puede también considerar una constante de integración.

La expresión (12.5) se puede extender a los gases reales si definimos la *fugacidad* f_A del componente A de modo que $\mu_A = RT \ln f_A + \mu_A^0(T)$. Es decir, la fugacidad de un gas real se define de manera tal que la expresión del potencial químico del gas es formalmente idéntica a la de un gas ideal, con la fugacidad¹ jugando el mismo rol que la presión.

La ley de Raoult

La ley de Raoult es una relación empírica entre la presión de vapor de una solución y su composición. Fue formulada por François Marie Raoult alrededor de 1866 cuando descubrió que el punto de congelación de una solución acuosa descendía en proporción de la concentración de un soluto (no electrolítico), y tuvo una importancia fundamental para el desarrollo de la teoría de las soluciones pese a que pocas soluciones reales la cumplen estrictamente.

Supongamos mezclar n_A moles de un líquido puro A con n_B moles de un líquido puro B para formar una solución homogénea. Sean p_A^0 la presión de vapor del líquido puro A y p_B^0 la del líquido puro B , ambas a la misma temperatura que la solución. Entonces la ley de Raoult establece que

¹ Por supuesto, la relación entre la fugacidad y la presión se debe determinar empíricamente.

$$p_A = \left(\frac{n_A}{n_A + n_B} \right) p_A^0 = x_A p_A^0 \quad , \quad p_B = \left(\frac{n_B}{n_A + n_B} \right) p_B^0 = x_B p_B^0 \quad (12.7)$$

donde p_A y p_B son las presiones parciales de A y B en el vapor, respectivamente. Estas relaciones se representan en la Fig. 12.2 para el caso que el vapor cumpla la ley de Gibbs-Dalton.

Algunas soluciones cumplen bastante bien la ley de Raoult, pero muchas muestran grandes desviaciones. Sin embargo se encuentra que es una ley límite correcta para todas las soluciones, cuando son muy diluidas, es decir, $p_A \rightarrow x_A p_A^0$ cuando $x_A \rightarrow 1$.

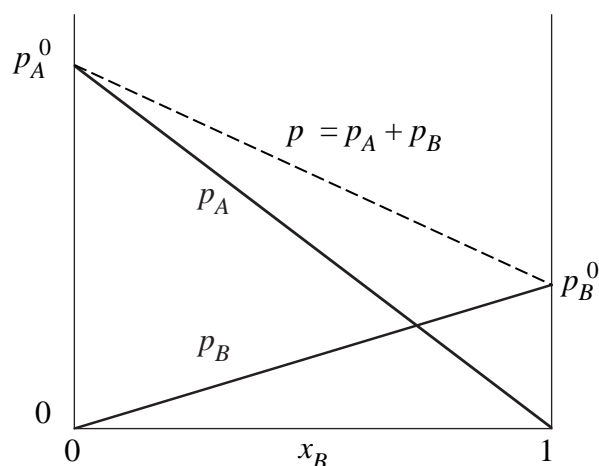


Fig. 12.2. Presión de vapor de una solución que cumple la ley de Raoult.

Por consiguiente las relaciones termodinámicas que se obtienen a partir de la ley de Raoult valen en el límite de soluciones muy diluidas. Las soluciones que cumplen la ley de Raoult se denominan *soluciones ideales*. En el equilibrio, el potencial químico de A en la fase vapor debe ser igual al potencial químico de A en la solución. Si el vapor es ideal, tendremos

$$(\mu_A)_{liq} = RT \ln p_A + (\mu_A^0)_{vap} \quad (12.8)$$

Sustituyendo la ley de Raoult y recordando que p_A^0 depende solo de la temperatura, podemos escribir para la solución

$$(\mu_A)_{liq} = RT \ln x_A + \mu_A^{\prime}(T) \quad (12.9)$$

donde incluimos el término que proviene de p_A^0 en la constante de integración. Esta ecuación se toma a veces como la definición de una solución ideal, pero conviene recordar que además de la ley de Raoult, la (12.9) implica que el vapor tiene un comportamiento ideal. Observamos también que μ_A^{\prime} es el potencial químico del solvente puro, porque $\ln x_A = 0$ si $x_A = 1$.

Análogamente al caso de los gases, resulta conveniente escribir el potencial químico en la forma (12.9) incluso para soluciones no ideales. Esto se logra definiendo la *actividad* a_A de modo de preservar la forma de la expresión de μ_A :

$$\mu_A = RT \ln a_A + \mu_A^{\prime} = RT \ln \gamma_A x_A + \mu_A^{\prime} \quad (12.10)$$

donde γ_A es el *coeficiente de actividad*. A veces la constante de integración μ_A^{\prime} se elige de manera que la actividad coincida con la fracción molar en el límite de dilución infinita, cuando el comportamiento de la solución es ideal, esto es, $\lim \gamma_A = 1$. Otras veces se elige la constante de integración de manera que la actividad y la molalidad (que definiremos más adelante) coincidan para dilución infinita. Tales elecciones son arbitrarias y se hacen por razones de conveniencia.

Las leyes empíricas que hemos comentado junto a las leyes de la Termodinámica permiten deducir varias consecuencias, entre las cuales a manera de ejemplo consideraremos tres: la elevación del punto de ebullición, la depresión del punto de congelación y la presión osmótica.

Elevación del punto de ebullición de una solución

El punto de ebullición de un líquido se define como la temperatura para la cual la presión de vapor es igual a la presión exterior (generalmente 1 Atm). Consideremos el caso en el cual se disuelve una sustancia no volátil (como azúcar) en un líquido volátil (como agua). Puesto que el azúcar no ejerce presión de vapor, y que por la ley de Raoult $p_{\text{agua}} = x_{\text{agua}} p_{\text{agua}}^0$, la presión de vapor del agua disminuye a medida que se disuelve azúcar, por lo que cabe esperar un cambio en el punto de ebullición. Esto se ve claramente en la Fig. 12.3. Podemos calcular el ascenso del punto de ebullición (de T_0 a T en la figura) usando la ley de Raoult y la ecuación de Clausius-Clapeyron.

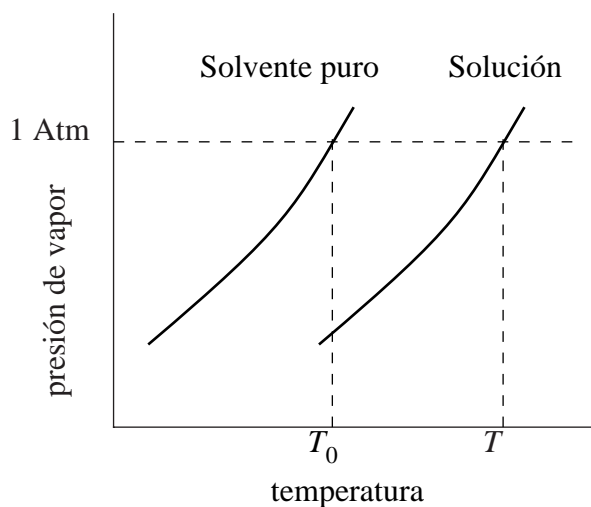


Fig. 12.3. Curvas de presión de vapor de un solvente puro y una solución que muestran la elevación del punto de ebullición.

Si A es el solvente y B el soluto no volátil, la variación de la presión de vapor en función de la temperatura y la composición de la solución se puede escribir como

$$dp_A = \left(\frac{\partial p_A}{\partial x_A} \right)_T dx_A + \left(\frac{\partial p_A}{\partial T} \right)_{x_A} dT \quad (12.11)$$

Por la ley de Raoult $(\partial p_A / \partial x_A)_T = p_A^0$, y la forma aproximada de la ecuación de Clausius-Clapeyron es $(\partial p_A / \partial T)_{x_A} = p_A \Delta \tilde{h}_v / RT^2$. Resulta entonces

$$dp_A = p_A^0 dx_A + \frac{p_A \Delta \tilde{h}_v}{RT^2} dT \quad (12.12)$$

donde $\Delta \tilde{h}_v$ es el calor latente molar de vaporización.

Si variamos T y x_A de modo que la presión total se mantenga constante, se debe cumplir

$$p_A^0 dx_A = - \frac{p_A \Delta \tilde{h}_v}{RT^2} dT = - \frac{x_A p_A^0 \Delta \tilde{h}_v}{RT^2} dT \quad (12.13)$$

de donde obtenemos

$$d \ln x_A = - \frac{\Delta \tilde{h}_v}{RT^2} dT \quad (12.14)$$

Integrando esta ecuación resulta

$$-\ln x_A = \frac{\Delta \tilde{h}_v}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \quad (12.15)$$

donde T_0 es el punto de ebullición del solvente puro y T el punto de ebullición de la solución. En general esta ecuación es precisa solo para soluciones diluidas.

Cuando $x_A \rightarrow 1$ tenemos una solución diluida con $x_B \ll 1$. Por lo tanto $T_0 \approx T$ y $\ln x_A = \ln(1 - x_B) \approx -x_B$, de manera que la (12.15) se puede escribir en la forma aproximada

$$x_B \approx \frac{\Delta \tilde{h}_v}{R} \frac{\Delta T}{T_0^2} \quad (12.16)$$

donde $\Delta T = T_0 - T$ es el ascenso del punto de ebullición. En soluciones diluidas

$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \approx \frac{n_B}{n_A} = \frac{n_B M_A}{w_A} \quad (12.17)$$

donde w_A es el peso y M_A el peso molecular del solvente A . Con estas definiciones, la ec. (12.16) toma la forma

$$\Delta T \approx \frac{RT_0^2}{\Delta h_v} \frac{n_B}{w_A} \quad (12.18)$$

donde Δh_v es el calor latente de vaporización *por gramo* del solvente puro. Finalmente, se suele escribir el cociente n_B/w_A como $m/1000$ donde m , que se denomina la *molalidad* de la solución, es el número de moles del soluto por 1000 g de la solución. Tenemos entonces, finalmente:

$$\Delta T \approx \frac{RT_0^2}{\Delta h_v} \frac{m}{1000} \equiv K_e m \quad (12.19)$$

donde K_e se denomina *constante molal de elevación del punto de ebullición*, y es una propiedad del solvente puro. Para el agua $K_e = 0.520$ y para el benceno $K_e = 2.67$.

Se puede aprovechar la elevación del punto de ebullición para determinar en forma práctica el peso molecular de un soluto no volátil, o el calor latente de vaporización de un solvente.

Podemos usar el potencial químico para obtener expresiones termodinámicamente *exactas* para la elevación del punto de ebullición de una solución. En el equilibrio a la presión p y la temperatura T el potencial químico del solvente en la fase líquida (subíndice ℓ) debe ser igual al del vapor (subíndice v):

$$\mu_{A,\ell}(T, p) = \mu_{A,v}(T, p) \quad (12.20)$$

Cuando el solvente es puro, estará en equilibrio con el vapor a la *misma* presión p , pero a una temperatura T_0 *más baja*:

$$\mu_{A,\ell}^0(T_0, p) = \mu_{A,v}(T_0, p) \quad (12.21)$$

La relación (12.21) se refiere a líquido puro y vapor puro. Para una sustancia pura,

$$\frac{\mu}{T} = \frac{\tilde{h}}{T} - \tilde{s} \quad (12.22)$$

Si diferenciamos esta expresión obtenemos

$$\begin{aligned} d\left(\frac{\mu}{T}\right) &= \tilde{h}d\left(\frac{1}{T}\right) + \frac{1}{T}d\tilde{h} - \frac{1}{T^2}d\tilde{h} = \tilde{h}d\left(\frac{1}{T}\right) + \frac{1}{T}(Td\tilde{h} + \tilde{v}dp) - d\tilde{h} \\ &= \tilde{h}d\left(\frac{1}{T}\right) + \frac{\tilde{v}}{T}dp \end{aligned} \quad (12.23)$$

y entonces, a presión constante

$$d\left(\frac{\mu}{T}\right) = \tilde{h}d\left(\frac{1}{T}\right) \quad , \quad p = \text{cte.} \quad (12.24)$$

Podemos integrar esta expresión desde T_0 a T y obtenemos

$$\frac{\mu(T, p)}{T} - \frac{\mu(T_0, p)}{T_0} = \int_{1/T_0}^{1/T} \tilde{h}d\left(\frac{1}{T}\right) \quad (12.25)$$

Habrán dos expresiones como esta, una para el líquido puro y otra para el vapor puro:

$$\frac{\mu_{A,\ell}^0(T, p)}{T} - \frac{\mu_{A,\ell}^0(T_0, p)}{T_0} = \int_{1/T_0}^{1/T} \tilde{h}_{A,\ell}^0 d\left(\frac{1}{T}\right) \quad (12.26)$$

y

$$\frac{\mu_{A,v}(T, p)}{T} - \frac{\mu_{A,v}(T_0, p)}{T_0} = \int_{1/T_0}^{1/T} \tilde{h}_{A,v} d\left(\frac{1}{T}\right) \quad (12.27)$$

Restando (12.26) de (12.27), usando la (12.21), y multiplicando por T obtenemos:

$$\mu_{A,v}(T, p) - \mu_{A,\ell}^0(T, p) = T \int_{1/T_0}^{1/T} (\tilde{h}_{A,v} - \tilde{h}_{A,\ell}^0) d\left(\frac{1}{T}\right) \quad (12.28)$$

Si ahora usamos la condición de equilibrio (12.20) obtenemos finalmente:

$$\mu_{A,\ell}(T, p) - \mu_{A,\ell}^0(T, p) = T \int_{1/T_0}^{1/T} (\tilde{h}_{A,v} - \tilde{h}_{A,\ell}^0) d\left(\frac{1}{T}\right) \quad (12.29)$$

Este resultado es *exacto*. Podemos observar que $\Delta\tilde{h}_v = (\tilde{h}_{A,v} - \tilde{h}_{A,\ell}^0)$ es el calor latente molar de vaporización del solvente puro a la presión p , y es una función de la temperatura, pero de todos modos es una cantidad que se puede determinar experimentalmente.

Si queremos avanzar más, necesitamos conocer $\mu_{A,\ell}(T, p)$ como función de la composición y $\Delta\tilde{h}_v$ como función de T . Si la solución es ideal y $\Delta\tilde{h}_v$ es constante, podemos fácilmente integrar la (12.29) y obtenemos nuestro resultado anterior (12.15).

Descenso crioscópico de una solución

Haremos la hipótesis que cuando la solución se congela, en la fase sólida hay solo la sustancia pura A y no una mezcla sólida de A y B . Por lo tanto nuestros resultados no se aplican a sistemas que forman soluciones sólidas al solidificarse.

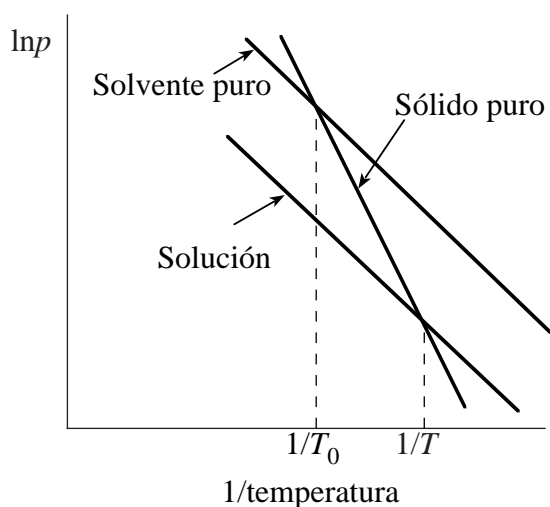


Fig. 12.4. Curvas de presión de vapor de un sólido puro, un solvente puro y una solución que muestran el descenso del punto de fusión.

Así como el punto de ebullición de un líquido asciende si se le agrega un soluto no volátil, el punto de fusión desciende. Esto se ve en la Fig. 12.4, donde representamos el logaritmo de la presión de vapor del sólido puro, el solvente puro y la solución, en función de la inversa de la temperatura. Estas curvas son casi rectas de acuerdo con la forma aproximada de la ecuación de Clausius-Clapeyron (11.19). La curva de presión de vapor del sólido corta la curva de presión de vapor del solvente puro en el punto $1/T_0$ correspondiente al punto de congelación del solvente puro, y también corta la línea de presión de vapor de la solución en el punto $1/T$ que corresponde al nuevo punto de congelación en el cual la solución está en equilibrio con el sólido puro.

Según la (11.19) la presión de vapor del sólido puro depende de la temperatura de acuerdo con

$$\frac{d \ln p_s}{d(1/T)} = -\frac{\Delta \tilde{h}_s}{R} \quad (12.30)$$

donde $\Delta \tilde{h}_s$ es el calor molar latente de sublimación. La presión de vapor de la solución depende tanto de la temperatura como de la fracción molar x_A del solvente de modo que

$$d \ln p_\ell = \left(\frac{\partial \ln p_\ell}{\partial x_A} \right)_T dx_A + \left(\frac{\partial \ln p_\ell}{\partial (1/T)} \right)_{x_A} d(1/T) \quad (12.31)$$

de donde obtenemos

$$\frac{d \ln p_\ell}{d(1/T)} = \left(\frac{\partial \ln p_\ell}{\partial x_A} \right)_T \frac{dx_A}{d(1/T)} + \left(\frac{\partial \ln p_\ell}{\partial (1/T)} \right)_{x_A} \quad (12.32)$$

Usando la ley de Raoult y la forma aproximada de la ecuación de Clausius-Clapeyron, la (12.32) toma la forma

$$\frac{d \ln p_\ell}{d(1/T)} = \frac{d \ln x_A}{d(1/T)} - \frac{\Delta \tilde{h}_v}{R} \quad (12.33)$$

Para mantener el equilibrio, las variaciones de la presión de vapor del sólido y de la solución deben ser iguales, y entonces de las (12.30) y (12.33) resulta

$$\frac{d \ln x_A}{d(1/T)} = -\frac{\Delta \tilde{h}_s - \Delta \tilde{h}_v}{R} = -\frac{\Delta \tilde{h}_f}{R} \quad (12.34)$$

En esta deducción tomamos sin demostración que $\Delta \tilde{h}_f = \Delta \tilde{h}_s - \Delta \tilde{h}_v$ y que las presiones de vapor del sólido y de la solución son iguales en el equilibrio. Dejamos a cargo del lector las demostraciones. Si suponemos que el calor latente molar de fusión no depende de T , e integramos esta ecuación diferencial desde el solvente puro hasta la composición de la solución resulta

$$\int_1^{x_A} d \ln x_A = -\frac{\Delta \tilde{h}_f}{R} \int_{1/T_0}^{1/T} d(1/T) \quad (12.35)$$

esto es:

$$\ln x_A = -\frac{\Delta \tilde{h}_f}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (12.36)$$

La (12.36) expresa el descenso del punto de fusión de la solución en función de la composición. Cuando $x_A \rightarrow 1$ tenemos $x_B \ll 1$, $T_0 \approx T$ y $\ln x_A = \ln(1 - x_B) \approx -x_B$, y la (12.36) se puede escribir en la forma aproximada

$$x_B \approx \frac{\Delta \tilde{h}_f}{R} \frac{\Delta T}{T_0^2} \quad (12.37)$$

donde $\Delta T = T_0 - T$ es el descenso crioscópico.

Con un argumento semejante al que usamos para la elevación del punto de ebullición se obtiene

$$\Delta T = K_f m \quad (12.38)$$

donde

$$K_f \equiv \frac{RT_0^2}{1000 \Delta \tilde{h}_f} \quad (12.39)$$

es la *constante molar de descenso crioscópico*. Su valor es de 1.855 para el agua, 5.12 para el benceno y 40.0 para el alcanfor.

Podemos obtener un resultado *exacto* usando los potenciales químicos, de manera semejante a como lo hicimos para calcular el ascenso del punto de ebullición. El razonamiento es el mismo, poniendo el sólido puro A en lugar del vapor puro A . Omitimos detalles. El resultado final es:

$$\mu_{A,\ell}(T,p) - \mu_{A,\ell}^0(T,p) = T \int_{1/T_0}^{1/T} (\tilde{h}_{A,s} - \tilde{h}_{A,\ell}^0) d\left(\frac{1}{T}\right) \quad (12.40)$$

donde $\Delta \tilde{h}_f = \tilde{h}_{A,\ell}^0 - \tilde{h}_{A,s}$ es el calor latente molar de fusión del sólido puro a la presión p . Si $\Delta \tilde{h}_f$ es constante y la solución es ideal, podemos integrar la (12.40) y obtenemos nuestro resultado anterior (12.36).

Presión osmótica

Si un solvente puro y una solución se ponen en contacto a través de una membrana permeable al solvente pero no al soluto, se encuentra que en el equilibrio (es decir cuando no pasa solvente de un sistema al otro) la presión hidrostática sobre la solución debe ser *mayor* que sobre el solvente. La diferencia $\pi = p - p_0$ se denomina presión osmótica (Fig. 12.5).

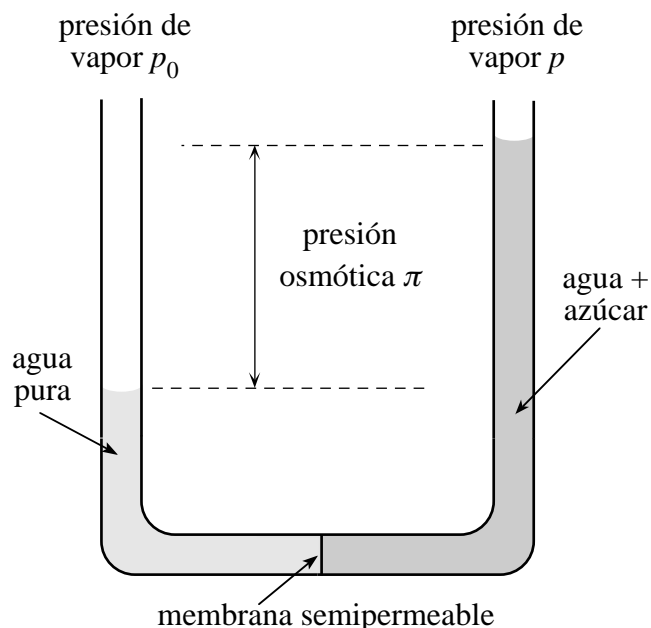


Fig. 12.5. Presión osmótica.

Cuando $p - p_0 \neq \pi$ se produce *ósmosis*, es decir un pasaje espontáneo del agua (o del solvente de que se trate) tendiente a restablecer el equilibrio. Este proceso es muy importante en Biología, y la regulación del mismo (*osmoregulación*) permite a los organismos mantener el equilibrio interno entre el agua y las sustancias disueltas pese a los cambios del ambiente. La ósmosis fue estudiada exhaustivamente en 1877 por Wilhelm Pfeffer, un fisiólogo vegetal.

Calcularemos primero π a partir de las propiedades del solvente y la solución, usando la ley de Raoult y la relación de Poynting.

El resultado vale sólo para soluciones diluidas.

Ordinariamente la solución tiene una presión de vapor p y el solvente una presión de vapor p_0 , pero suponemos ahora que se disminuye la presión sobre el solvente en una cantidad π , que es exactamente la necesaria para reducir la presión de vapor del solvente puro de modo que sea igual a la de la solución. Si aplicamos la ecuación aproximada de Gibbs (11.42) al solvente, podemos escribir

$$RT \ln \frac{p}{p_0} = -\tilde{v}_0 \pi \quad (12.41)$$

donde \tilde{v}_0 es el volumen molar del solvente (que suponemos constante). De acuerdo con la ley de Raoult para un soluto no volátil, $p = x_A p_0$, y sustituyendo en la (12.41) obtenemos

$$RT \ln x_A = -\tilde{v}_0 \pi \quad (12.42)$$

Como antes, para $x_A \rightarrow 1$ tenemos $x_B \ll 1$, y $\ln x_A = \ln(1 - x_B) \cong -x_B$, y la (12.42) se puede escribir en la forma

$$\pi = \frac{RT x_B}{\tilde{v}_0} \quad (12.43)$$

Si ahora usamos

$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \cong \frac{n_B}{n_A} \quad (12.44)$$

y observamos que $n_A \tilde{v}_0 = V_0 \cong V$, la (12.43) se puede escribir de una forma semejante a la ecuación de los gases ideales:

$$\pi = \frac{n_B RT}{V} \quad (12.45)$$

Este resultado (obtenido por van't Hoff en 1886) vale sólo para soluciones muy diluidas, pero generalmente es también una buena aproximación también para soluciones moderadamente diluidas.

Podemos obtener fórmulas exactas más generales usando el potencial químico. En el equilibrio el potencial químico del solvente A en la solución, a la temperatura T y la presión p , es igual al potencial químico del solvente puro A a la misma temperatura pero a una presión menor $p' = p_0 - \pi$. Aquí p_0 es la presión de vapor del solvente puro A y π es *por definición* la presión osmótica. Por lo tanto:

$$\mu_A(T, p) = \mu_A^0(T, p_0 - \pi) \quad (12.46)$$

Pero de acuerdo con la (10.21), para un fluido puro a temperatura constante

$$d\mu_A^0 = \tilde{v}_0 dp \quad (12.47)$$

donde \tilde{v}_0 es el volumen molar del solvente puro. Si integramos la (12.47) desde $p_0 - \pi$ hasta p_0 resulta

$$\mu_A^0(T, p_0) - \mu_A^0(T, p_0 - \pi) = \int_{p_0 - \pi}^{p_0} \tilde{v}_0 dp \quad (12.48)$$

Restando la (12.48) de la (12.46) obtenemos

$$\mu_A(T, p) - \mu_A^0(T, p_0) = - \int_{p_0 - \pi}^{p_0} \tilde{v}_0 dp \quad (12.49)$$

Este resultado es exacto. Si hacemos las aproximaciones de que el primer miembro es igual a $RT \ln x_A$ y que \tilde{v}_0 es independiente de la presión, podemos integrar la (12.49) para obtener

$$RT \ln x_A = -\tilde{v}_0 \pi \quad (12.50)$$

que coincide con la (12.42).

13. TERMODINÁMICA QUÍMICA

Estequiometría de las reacciones químicas

Una reacción química es un proceso en el que cambian los números de moles de las diversas sustancias del sistema, aumentando unos a expensas de la disminución de otros. Las relaciones entre los cambios de los números de moles están regidos por las leyes de la química (que básicamente expresan la conservación de la materia) y se describen por medio de ecuaciones químicas. Algunos ejemplos son los siguientes:



El significado de la primera ecuación es que los cambios de los números de moles de H_2 , O_2 y H_2O guardan la relación $-2:-1:+2$. Las tres ecuaciones (13.1)-(13.3) son pues equivalentes a las tres siguientes expresiones:

$$dn_{\text{H}_2} : dn_{\text{O}_2} : dn_{\text{H}_2\text{O}} = -2 : -1 : +2 \quad (13.4)$$

$$dn_{\text{O}} : dn_{\text{O}_2} = -2 : +1 \quad (13.5)$$

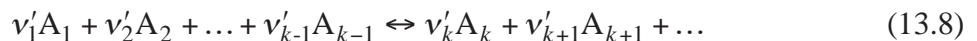
$$dn_{\text{H}_2} : dn_{\text{SO}_2} : dn_{\text{SH}_2} : dn_{\text{H}_2\text{O}} = -3 : -1 : +1 : +2 \quad (13.6)$$

Conviene definir un factor de proporcionalidad $d\tilde{n}$ de modo tal que la ec (13.1) (o la (13.4)) implica

$$dn_{\text{H}_2} = -2d\tilde{n}, \quad dn_{\text{O}_2} = -d\tilde{n}, \quad dn_{\text{H}_2\text{O}} = +2d\tilde{n} \quad (13.7)$$

y análogamente para las (13.2) y (13.3).

En general, una reacción química se puede escribir de la forma



donde las A_j son los símbolos de las sustancias químicas y ν'_j son números enteros pequeños que se denominan *coeficientes estequiométricos*. La ecuación química (13.8) es la notación que usan los químicos para representar el conjunto de ecuaciones

$$dn_j = -\nu'_j d\tilde{n} \quad \text{si } j < k \quad (13.9)$$

y

$$dn_j = +v'_j d\tilde{n} \quad \text{si } j \geq k \quad (13.10)$$

Es conveniente definir otra serie de coeficientes estequiométricos mediante

$$v_j = -v'_j \quad \text{si } j < k \quad (13.11)$$

y

$$v_j = +v'_j \quad \text{si } j \geq k \quad (13.12)$$

Los coeficientes estequiométricos v_j son negativos para los *reactivos* y positivos para los *productos* de la reacción (13.8). Si pasamos todos los términos de la (13.8) al miembro derecho, podemos escribirla en la forma compacta

$$0 \Leftrightarrow \sum_j v_j A_j \quad (13.13)$$

y tendremos que la *conservación de la masa* se expresa como

$$dn_j = v_j d\tilde{n} \quad (13.14)$$

La identificación de los reactivos y productos en una reacción química no es única, porque la reacción se puede producir en ambas direcciones. La asignación de una dirección es por lo tanto arbitraria y en consecuencia los signos absolutos de los coeficientes v_j no tienen sentido físico. Lo único que está definido es el signo *relativo* de los coeficientes entre sí. Una convención que se usa con frecuencia es tomar la dirección de una reacción como aquella en que la misma es *exotérmica*, de acuerdo con el principio de Thomsen y Berthelot (ver más adelante). Más adelante también consideraremos el tema de la absorción o liberación de calor en el curso de una reacción química.

Equilibrio químico

El tratamiento termodinámico de los procesos químicos es análogo al de los procesos de los sistemas simples que vimos en capítulos precedentes. Consideremos un sistema con r componentes entre los cuales puede tener lugar la reacción química

$$0 \Leftrightarrow \sum_{j=1}^r v_j A_j \quad (13.15)$$

Si uno o más de los componentes no intervienen en la reacción los correspondientes coeficientes estequiométricos son nulos, de modo que la suma se hace siempre sobre *todos* los componentes. El cambio de la función de Gibbs asociado a un cambio virtual de los números de los moles es

$$dG = \sum_{j=1}^r \mu_j dn_j \quad (13.16)$$

pero los cambios de los números de moles están relacionados con los coeficientes estequiométricos por la (13.14), de modo que

$$dG = \left(\sum_{j=1}^r \mu_j \nu_j \right) d\tilde{n} \quad (13.17)$$

Si el sistema está a temperatura y presión constantes (por ejemplo en un termostato y a la presión atmosférica), la condición de equilibrio es que dG sea nulo para cualquier valor de $d\tilde{n}$, lo que implica que se debe cumplir la

*Ley del equilibrio químico*¹:

$$\sum_{j=1}^r \mu_j \nu_j = 0 \quad (13.18)$$

Esta condición es análoga a la condición de igualdad de temperatura para los procesos diatérmicos, de igualdad de presión para los cambios de volumen y de igualdad de potencial químico para los procesos con intercambio de materia.

Si el sistema contiene originariamente n_j^0 moles del componente j ($j = 1, \dots, r$), la reacción química se verificará en cierto grado y los números de moles finales serán n_j ($j = 1, \dots, r$). La ecuación química (13.14) requiere que para todo j

$$n_j = n_j^0 + \nu_j \Delta\tilde{n} \quad (13.19)$$

Por lo tanto queda solo por determinar el único parámetro $\Delta\tilde{n}$. Cada uno de los potenciales químicos de la ec. (13.18) se puede expresar en función de T , p , y el conjunto de los n_j , que por la (13.19) son funciones de $\Delta\tilde{n}$. Si conocemos T y p , entonces la ec. (13.18) es una sola ecuación con la única incógnita $\Delta\tilde{n}$, y por lo tanto permite resolver el problema.

Grado de una reacción

Si la variación $\Delta\tilde{n}$ es muy grande, uno de los números de moles n_j podría llegar a hacerse nulo, en otras palabras, si la reacción avanza uno de los reactivos se puede agotar. En consecuencia, el valor máximo de $\Delta\tilde{n}$ para el cual todos los n_j siguen siendo positivos determina el mayor avance posible de la reacción. De igual manera, el valor algebraicamente mínimo de $\Delta\tilde{n}$ para el cual todos los n_j siguen siendo positivos determina el mayor avance posible de la reacción inversa. El valor real de $\Delta\tilde{n}$ en el equilibrio está comprendido entre estos extremos. El *grado de reacción* ε se define como

$$\varepsilon = \frac{\Delta\tilde{n} - \Delta\tilde{n}_{\min}}{\Delta\tilde{n}_{\max} - \Delta\tilde{n}_{\min}} \quad (13.20)$$

Puede ocurrir que al resolver la condición de equilibrio (13.18) se obtenga un valor de $\Delta\tilde{n}$ mayor que $\Delta\tilde{n}_{\max}$ o menor que $\Delta\tilde{n}_{\min}$. En ese caso el proceso termina por agotamiento de uno de los componentes. Cuando eso ocurre el sistema no satisface la condición de equilibrio (13.18), sino que alcanza el valor más pequeño de $|\sum \nu_j \mu_j|$ compatible con valores no negativos de los n_j . El grado de la reacción es entonces 0 ó 1, y se dice que la reacción es *completa*.

¹ La ley del equilibrio químico o *ley de acción de las masas*, como también se la llama, fue publicada en la forma general (13.18) por Gibbs en 1876, pero permaneció virtualmente ignorada por los químicos durante muchos años.

Reacciones simultáneas

Si son posibles dos o más reacciones químicas entre los constituyentes del sistema, cada reacción da lugar a una condición de equilibrio semejante a la (13.18).

Consideremos, en efecto, las reacciones



y



En cada una de ellas, por supuesto, los coeficientes estequiométricos de los constituyentes que no intervienen en la reacción son nulos. Para la primera reacción definimos el factor de proporcionalidad $d\tilde{n}^{(1)}$, y para la segunda el factor $d\tilde{n}^{(2)}$. Entonces tendremos

$$dn_j^{(1)} = \nu_j^{(1)} d\tilde{n}^{(1)} \quad (13.23)$$

y

$$dn_j^{(2)} = \nu_j^{(2)} d\tilde{n}^{(2)} \quad (13.24)$$

La variación total dn_j es la suma de los cambios debidos a cada reacción

$$dn_j = dn_j^{(1)} + dn_j^{(2)} \quad (13.25)$$

La variación virtual de la función de Gibbs es

$$dG = \sum_{j=1}^r \mu_j dn_j = \left(\sum_{j=1}^r \mu_j \nu_j^{(1)} \right) d\tilde{n}^{(1)} + \left(\sum_{j=1}^r \mu_j \nu_j^{(2)} \right) d\tilde{n}^{(2)} \quad (13.26)$$

Puesto que en el equilibrio dG se tiene que anular para valores cualesquiera de $d\tilde{n}^{(1)}$ y $d\tilde{n}^{(2)}$, obtenemos las condiciones

$$\sum_{j=1}^r \mu_j \nu_j^{(1)} = 0 \quad \text{y} \quad \sum_{j=1}^r \mu_j \nu_j^{(2)} = 0 \quad (13.27)$$

Estas dos ecuaciones simultáneas permiten determinar las dos incógnitas $d\tilde{n}^{(1)}$ y $d\tilde{n}^{(2)}$, que a su vez determinan todos los números de moles en el equilibrio mediante las relaciones

$$n_j = n_j^0 + \nu_j^{(1)} \Delta\tilde{n}^{(1)} + \nu_j^{(2)} \Delta\tilde{n}^{(2)} \quad (13.28)$$

El concepto de grado de la reacción no es útil si puede ocurrir más de una reacción, y no vamos a ampliar su definición en estos casos.

Calor de reacción

Cuando una reacción química tiene lugar a temperatura y presión constantes puede haber desprendimiento o absorción de calor. Para estudiar estos fenómenos, recordemos que, a presión constante, el intercambio de calor está dado por la variación de la entalpía.

La relación entre la entalpía y la función de Gibbs² es

$$H = G + TS = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_1, n_2, \dots} \quad (13.29)$$

Si se produce una reacción química infinitesimal $d\tilde{n}$ tanto H como G varían. Tenemos:

$$dH = \frac{dH}{d\tilde{n}} d\tilde{n} = \frac{dG}{d\tilde{n}} d\tilde{n} - T \frac{\partial}{\partial T} \left[\left(\frac{\partial G}{\partial \tilde{n}} \right)_{p, T} \right]_{p, \tilde{n}} d\tilde{n} \quad (13.30)$$

La variación de G es:

$$dG = \left(\sum_{j=1}^r \mu_j \nu_j \right) d\tilde{n} \quad (13.31)$$

de donde

$$\frac{dG}{d\tilde{n}} = \sum_{j=1}^r \mu_j \nu_j \quad (13.32)$$

En el equilibrio $dG/d\tilde{n}$ se anula, pero su derivada con respecto de la temperatura no es nula. Por lo tanto, cerca del estado de equilibrio la (13.30) se escribe

$$\frac{dH}{d\tilde{n}} = -T \frac{\partial}{\partial T} \left(\sum_{j=1}^r \mu_j \nu_j \right)_{p, \tilde{n}} \quad (13.33)$$

La cantidad $dH/d\tilde{n}$ se conoce como *calor de reacción* y es el calor absorbido por unidad de reacción en las proximidades del estado de equilibrio. Es positivo para las reacciones *endotérmicas* y negativo para las reacciones *exotérmicas*.

Aquí se ha supuesto que la reacción considerada no llega a completarse. Si se completara, la suma del miembro derecho de la (13.32) no se anularía en el estado final y esa suma aparecería como un término adicional en la ec. (13.33).

Puesto que la suma de la ecuación (13.33) se anula para la composición de equilibrio, es evidente que hay una relación entre la derivada de esa cantidad respecto de la temperatura y la dependencia de las concentraciones de equilibrio con la temperatura. Más adelante encontraremos la forma explícita de esa relación para el caso de los gases ideales. Sin embargo es interesante observar aquí la existencia de la misma, y reconocer que gracias a ella se puede determinar el calor de reacción a partir de las composiciones de equilibrio a diferentes temperaturas, en vez de hacerlo mediante dificultosos experimentos calorimétricos.

² La (13.29) recibe el nombre de *ecuación de Gibbs-Helmholtz*.

La estabilidad y el Principio de Le Chatelier en presencia de reacciones químicas

Los criterios de estabilidad en presencia de reacciones químicas se obtienen pidiendo que la función de Gibbs sea mínima. Esto es, en el equilibrio

$$\frac{d^2G}{d\tilde{n}^2} > 0 \quad (13.34)$$

lo que implica

$$\frac{d}{d\tilde{n}} \sum_{j=1}^r \mu_j \nu_j > 0 \quad (13.35)$$

Quizás la consecuencia más interesante que resulta del criterio de estabilidad es la forma del Principio de Le Chatelier para los sistemas químicos. Consideremos primero el efecto de un cambio de temperatura a presión constante; veremos que un aumento de temperatura desplaza el equilibrio químico en la dirección en que absorbe calor.

El desplazamiento del equilibrio se describe por el cambio en $\Delta\tilde{n}$ producido por la variación de temperatura dada. Suponemos que la presión se mantiene constante, y como lo que nos interesa es el equilibrio químico, la magnitud $\sum \nu_j \mu_j$ es también constante (de hecho nula). Nos interesa pues la cantidad

$$\left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial T} \right)_{p, \sum \nu_j \mu_j} = - \frac{(\partial \sum \nu_j \mu_j / \partial T)_{p, \Delta\tilde{n}}}{(\partial \sum \nu_j \mu_j / \partial \tilde{n})_{p, T}} \quad (13.36)$$

El numerador está relacionado con el calor de reacción por la (13.33) y entonces

$$\left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial T} \right)_{p, \sum \nu_j \mu_j} = \frac{1}{T} \frac{dH / d\tilde{n}}{(\partial \sum \nu_j \mu_j / \partial \tilde{n})_{p, T}} \quad (13.37)$$

En esta expresión, el denominador es positivo por el criterio de estabilidad (13.35), por lo que el signo de $(\partial \tilde{n} / \partial T)_p$ es el mismo que el del calor de reacción $dH / d\tilde{n}$: un aumento de temperatura hace aumentar $\Delta\tilde{n}$ para una reacción endotérmica, mientras que para una reacción exotérmica lo hace disminuir. Es decir:

Si se aumenta la temperatura a presión constante, el equilibrio químico se desplaza en la dirección en que se absorbe calor.

Un resultado análogo se obtiene si se considera una variación de presión a temperatura constante. Tenemos:

$$\left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial p} \right)_{T, \sum \nu_j \mu_j} = - \frac{(\partial \sum \nu_j \mu_j / \partial p)_{T, \Delta\tilde{n}}}{(\partial \sum \nu_j \mu_j / \partial \tilde{n})_{p, T}} \quad (13.38)$$

El significado del numerador se obtiene derivando la (13.32) respecto de la presión:

$$\left(\frac{\partial \sum \nu_j \mu_j}{\partial p} \right)_{T, \Delta\tilde{n}} = \frac{\partial^2 G}{\partial p \partial \tilde{n}} = \frac{\partial^2 G}{\partial \tilde{n} \partial p} = \frac{\partial V}{\partial \tilde{n}} \quad (13.39)$$

En forma equivalente podemos escribir

$$\left(\frac{\partial \sum v_j \mu_j}{\partial p}\right)_{T, \Delta \tilde{n}} = \sum v_j \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial p}\right)_{T, n_1, n_2, \dots} = \sum v_j \tilde{v}_j \quad (13.40)$$

y vemos de nuevo que esta magnitud es $\partial V / \partial \tilde{n}$, esto es el cambio de volumen por unidad de reacción. La ecuación (13.38) indica, por lo tanto, que el signo de $\partial \tilde{n} / \partial p$ es opuesto al de $\partial V / \partial \tilde{n}$. Esto es:

Un aumento de la presión a temperatura constante desplaza el equilibrio químico en aquella dirección en que el volumen total disminuye.

La regla de las fases para sistemas químicos

Es fácil modificar la regla de las fases de Gibbs para adaptarla a sistemas en que ocurren reacciones químicas.

Consideremos un sistema con r componentes y m fases. Repetiremos la cuenta de los grados de libertad como lo hicimos con anterioridad. Supongamos que pueden ocurrir q reacciones químicas entre los componentes. Los $(r + 2)$ parámetros intensivos $T, p, \mu_1, \dots, \mu_r$ son iguales en todas las fases por las condiciones de equilibrio para la transferencia de calor, volumen y materia. Entre estos $(r + 2)$ parámetros se tendrán m relaciones de Gibbs-Duhem, y hay q ecuaciones de equilibrio químico de la forma (13.18), (13.27). Por consiguiente el número de grados de libertad es

$$f = (r + 2) - m - q \quad (13.41)$$

El número máximo posible de fases coexistentes es (con $f = 0$) de $r - q + 2$.

Es interesante considerar el caso especial de las reacciones químicas completas. Cuando esto ocurre uno de los componentes se agota y de hecho no aparece en el sistema. Si ignoramos la existencia de ese componente y nos olvidamos también de la reacción química asociada, tanto r como q en la (13.41) se reducen en una unidad, y el número de grados de libertad sigue siendo el mismo. Todas las predicciones físicas siguen siendo válidas en tanto que la reacción química sea completa. Esta circunstancia es responsable de la simplicidad de la Termodinámica, porque sería prácticamente imposible considerar explícitamente todas las reacciones químicas imaginables.

La ley de acción de las masas para reacciones químicas en gases ideales

Para obtener resultados específicos acerca de la composición de equilibrio de un sistema en particular es necesario explicitar las ecuaciones de estado $\mu_j = \mu_j(T, p, n_1, n_2, \dots)$. A temperaturas altas, cuando todos los componentes están en fase gaseosa, la ecuación de estado del gas ideal da una buena descripción aproximada del sistema. Las expresiones que obtuvimos en los párrafos precedentes toman entonces formas analíticas explícitas. Estos resultados tienen gran importancia práctica, y también son interesantes como ejemplo de la aplicación de los principios generales del equilibrio químico.

En lo que queda de este Capítulo particularizaremos los resultados generales al caso de las reacciones entre gases ideales.

El potencial químico del componente j de una mezcla de gases ideales es (ec. (12.6)):

$$\mu_j = RT \ln x_j + RT \ln p + \mu_j^0(T) = RT[\ln x_j + \ln p + \phi_j(T)] \quad (13.42)$$

donde $x_j = n_j / \sum n_k$ es la fracción molar, y $\phi(T) = \mu_j^0 / RT$ es función solamente de la temperatura. La ecuación del equilibrio químico para una reacción con coeficientes estequiométricos ν_1, ν_2, \dots es

$$\sum_{j=1}^r \nu_j \mu_j = 0 \quad (13.43)$$

y si sustituimos la expresión (13.42) de μ_j obtenemos

$$\sum_j \nu_j \ln x_j = -\sum_j \nu_j \ln p - \sum_j \nu_j \phi_j(T) \quad (13.44)$$

Si definimos la magnitud $K(T)$ por medio de

$$\ln K(T) = -\sum_j \nu_j \phi_j(T) = -\sum_j \frac{\nu_j \mu_j^0(T)}{RT} = -\frac{\Delta G^0}{RT} \quad (13.45)$$

la ec. (13.44) se puede escribir en la forma

$$\prod_j x_j^{\nu_j} = p^{-\sum \nu_j} K(T) \quad (13.46)$$

Esta ecuación expresa la *ley de acción de las masas*³. La magnitud $K(T)$ recibe el nombre de *constante de equilibrio* para la reacción considerada. Si conocemos $K(T)$ en función de T para la reacción considerada, la ley de acción de las masas nos permite calcular las concentraciones de equilibrio.

Dependencia de la constante de equilibrio con la temperatura

La constante de equilibrio $K(T)$ está definida en términos de las funciones $\phi(T) = \mu_j^0 / RT$ (ec. (13.45)). Estas funciones, a su vez, se pueden definir en términos de integrales de los calores específicos molares a presión constante $\tilde{c}_{p,j}(T)$. En efecto, se puede mostrar (no daremos la demostración⁴) que para un gas ideal

$$\mu_j^0 = \tilde{h}_j^0 - T(\tilde{s}_j^0 - R \ln p^0) - T \int_{T^0}^T \frac{dT'}{T'^2} \int_{T^0}^{T'} \tilde{c}_{p,j}(T'') dT'' \quad (13.47)$$

En esta fórmula, p^0 y T^0 son la presión y la temperatura del estado de referencia, y \tilde{h}_j^0 , \tilde{s}_j^0 son la entalpía molar y la entropía molar del componente (gas ideal) j -ésimo en el estado de referencia.

³ Esta ley fue formulada en 1864 por Cato M. Guldberg y Peter Waage, pero fue ignorada hasta que fue redescubierta por William Esson y Vernon Harcourt, ya en el Siglo XX. Se desconoce el origen de la denominación “acción de las masas”.

⁴ El lector interesado la puede encontrar el H. B. Callen, *Termodinámica*, Apéndice D.

Además, los calores específicos $\tilde{c}_{p,j}(T)$ se pueden representar como series de potencias de la temperatura de la forma $\tilde{c}_{p,j} = a_j + b_j T + c_j T^2 + \dots$ (para valores de T en el entorno de la temperatura ambiente).

Teniendo en cuenta estos hechos, es evidente que podemos escribir $K(T)$ explícitamente como una serie de potencias de T , cuyos coeficientes están relacionados con los coeficientes de los desarrollos de los calores específicos $\tilde{c}_{p,j}(T)$.

Introduciendo la serie de potencias de $\tilde{c}_{p,j}(T)$ en (13.47) podemos calcular las integrales y luego introducir el resultado en la (13.45), y se obtiene una expresión de la forma

$$\ln K(T) = \left(\frac{1}{R} \frac{dH}{d\tilde{n}} \right)_0 \frac{1}{T} + A \ln T + B + CT + \dots \quad (13.48)$$

El coeficiente del término $1/T$ es, como veremos, el *calor de reacción a temperatura cero*. Los coeficientes A, B, C, \dots se suelen encontrar en tablas.

Calor de reacción de las reacciones entre gases ideales

Por la ec. (13.33) tenemos que

$$\frac{dH}{d\tilde{n}} = -T \frac{\partial}{\partial T} \left(\sum_{j=1}^r \mu_j \nu_j \right)_{p, \tilde{n}} \quad (13.49)$$

y usando la expresión (13.41) para μ_j se obtiene

$$\begin{aligned} \frac{dH}{d\tilde{n}} = & -T \frac{\partial}{\partial T} \left(RT \sum_{j=1}^r \nu_j [\ln x_j + \ln p + \phi_j(T)] \right) \\ & - \sum_{j=1}^r \mu_j \nu_j - RT^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\sum_{j=1}^r \nu_j \phi_j(T) \right) \end{aligned} \quad (13.50)$$

En el equilibrio, se anula $\sum \mu_j \nu_j$; además la (13.45) nos dice que $\ln K(T) = -\sum \nu_j \phi_j(T)$, luego la (13.50) nos da

$$\frac{dH}{d\tilde{n}} = RT^2 \frac{d}{dT} \ln K(T) \quad (13.51)$$

Esta importante relación recibe el nombre de *relación de van't Hoff*⁵.

Cuando antes hablamos del calor de reacción mencionamos la existencia de una relación entre el calor de reacción por un lado y de la composición de equilibrio en la temperatura por el otro. La ec. (13.51) expresa explícitamente esa relación para los gases ideales. Gracias a la (13.41) es posible determinar el calor de reacción sin usar métodos calorimétricos: para ello basta con determinar la constante de equilibrio de la reacción a diversas temperaturas. La constante de equilibrio se obtiene midiendo las concentraciones x_j .

⁵ Jacobus Henricus van't Hoff publicó esta relación en su libro *Études de Dynamique Chimique* (1884).

Aditividad de las reacciones

Una reacción química se puede a veces considerar como la suma de dos reacciones. Por ejemplo, consideremos las reacciones



Restando (12.53) de 12.52) se obtiene



o, lo que es lo mismo,



Veremos ahora que las magnitudes $\ln K(T)$ de las diversas reacciones se pueden restar de igual modo.

Consideremos dos reacciones

$$0 \leftrightarrow \sum_{j=1}^r \nu_j^{(1)} \text{A}_j \quad (13.56)$$

y

$$0 \leftrightarrow \sum_{j=1}^r \nu_j^{(2)} \text{A}_j \quad (13.57)$$

y una tercera reacción obtenida multiplicando la primera por una constante B_1 , la segunda por B_2 y sumando:

$$0 \leftrightarrow \sum_{j=1}^r \nu_j^{(3)} \text{A}_j \equiv B_1 \sum_{j=1}^r \nu_j^{(1)} \text{A}_j + B_2 \sum_{j=1}^r \nu_j^{(2)} \text{A}_j \quad (13.58)$$

Las constantes de equilibrio son $\ln K_1(T) = -\sum \nu_j^{(1)} \phi_j(T)$ y $\ln K_2(T) = -\sum \nu_j^{(2)} \phi_j(T)$ para la primera y la segunda reacción, respectivamente. La constante de equilibrio de la tercera reacción viene definida por una ecuación análoga:

$$\ln K_3(T) = -\sum \nu_j^{(3)} \phi_j(T) \quad \text{con} \quad \nu_j^{(3)} = B_1 \nu_j^{(1)} + B_2 \nu_j^{(2)} \quad (13.59)$$

Por lo tanto

$$\ln K_3(T) = B_1 \ln K_1(T) + B_2 \ln K_2(T) \quad (13.60)$$

Esta regla de aditividad de los logaritmos de las constantes de equilibrio permite obtener la constante de equilibrio de una reacción en términos de constantes de equilibrio de otras reacciones que ya se conocen.

14. LA TERCERA LEY

Comentarios previos y trasfondo histórico

Para completar nuestro estudio de los principios fundamentales de la Termodinámica clásica, nos falta todavía examinar las consecuencias de la Tercera Ley, que ya introdujimos en el Capítulo 8. La Tercera Ley tiene un carácter distinto de la Primera y la Segunda Ley. En primer lugar su contenido termodinámico es algo limitado. En segundo lugar no es fácil enunciarla de forma tal que no parezca haber excepciones demostrables experimentalmente. En esto difiere de la Segunda Ley, que nadie cree que tenga excepciones en escala macroscópica, pues no se cree posible que exista un móvil perpetuo de segunda especie. En cambio, hay excepciones experimentales a muchos de los enunciados usuales de la Tercera Ley.

Cuando en el Capítulo 13 estudiamos el equilibrio químico, vimos que la constante de equilibrio $RT \ln K(T) = -\Delta G^0 = -(\Delta H^0 - T\Delta S^0)$ está definida en términos de los potenciales químicos $\mu_i^0(T)$, que a su vez dependen de \tilde{h}_i^0 y \tilde{s}_i^0 , la entalpía molar y la entropía molar del componente i -ésimo en el estado de referencia. Estas cantidades, en principio, se deben obtener experimentalmente. Ahora bien, del punto de vista de un químico experimental, sería muy deseable poder determinar las dos constantes desconocidas ΔH^0 y ΔS^0 por medio de *mediciones térmicas*, que son mucho más fáciles de realizar que las medidas directas de las constantes de equilibrio. Puede ser muy difícil lograr el equilibrio termodinámico en un sistema donde ocurren reacciones químicas y medir con exactitud las concentraciones de todas las diferentes especies, algunas de las cuales pueden estar presentes en cantidades minúsculas.

En principio, la constante ΔH^0 se puede siempre determinar mediante mediciones térmicas, pero para encontrar ΔS^0 se necesita una medición del equilibrio. El resultado importante de la Tercera Ley es que, si se toma $T_0 = 0^\circ\text{K}$ como la temperatura de referencia, entonces resulta que $\Delta S_0^0 = 0$ en un gran número de casos. A este resultado se llegó gracias a la acumulación sistemática de datos experimentales sobre las funciones termodinámicas.

Enunciado de la Tercera Ley

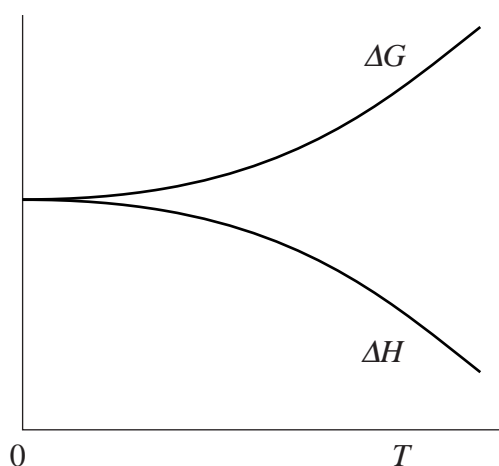
No conviene enunciar la Tercera Ley diciendo que $\Delta S_0^0 = 0$ porque hay muchas excepciones. Se debe tener cuidado en el enunciado para que no tenga excepciones, y no afirme nada que no se pueda medir (al menos en principio) en la escala macroscópica. Se han dado muchos enunciados, pero pensamos que el más satisfactorio del punto de vista termodinámico es:

La Primera y la Segunda Ley de la Termodinámica se pueden aplicar hasta el límite del cero absoluto, siempre y cuando en este límite las variaciones de entropía sean nulas para todo proceso reversible.

Subrayamos que este enunciado no define el *valor absoluto* de la entropía, sino solamente *diferencias* de entropía en el cero absoluto. Solamente podemos medir *diferencias* de entropía, del mismo modo que el valor absoluto de la energía no está definido y solamente podemos medir diferencias de energía. Por otra parte, si en el cero absoluto todos los estados que se pueden conectar en forma reversible tienen el mismo valor de la entropía, entonces ese valor se puede por conveniencia tomar igual a cero. Eso fue lo que hicimos cuando dimos nuestro otro enunciado en el Capítulo 8.

El principio de Thomsen y Berthelot y la evidencia experimental de la Tercera Ley

Es oportuno recordar parte de la evidencia experimental que llevó a formular la Tercera Ley. Por medio de celdas electroquímicas se pueden llevar a cabo medidas muy precisas del equilibrio y determinar tanto ΔG como ΔH . Esas medidas muestran que al disminuir la temperatura, el valor de ΔG disminuye y el de ΔH aumenta, y ambos convergen al mismo valor para $T \rightarrow 0$. Esto es de esperar pues $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, pero además los experimentos indican que cuando



$T \rightarrow 0$ las *tangentes* de las curvas $\Delta G(T)$ y $\Delta H(T)$ tienden a ponerse horizontales (Fig. 14.1).

Esto significa que cuando $T \rightarrow 0$,

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_{p,n} \rightarrow 0 \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_{p,n} \rightarrow 0 \quad (14.1)$$

El primero de estos resultados implica que

$$\Delta S \rightarrow 0 \quad (14.2)$$

y el segundo que

$$\Delta C_p \rightarrow 0 \quad (14.3)$$

Fig. 14.1. Comportamiento de ΔG y ΔH a bajas temperaturas.

Estos hechos se relacionan con una regla empírica para predecir los estados de equilibrio en cierto tipo de procesos, conocida como *principio de Thomsen y Berthelot*¹ y que sigue siendo todavía una regla útil en química. Fue precisamente con la intención de dar una base teórica a este principio que en 1906 Walther Hermann Nernst llegó a su postulado.

Consideremos un sistema mantenido a presión y temperatura constantes, que tiende al equilibrio a partir de un estado inicial por eliminación de ligaduras. De acuerdo con el principio de Thomsen y Berthelot, el estado de equilibrio hacia el cual evoluciona el sistema es aquél que desprende la mayor cantidad de calor (es decir, se realiza el proceso más exotérmico). Si recordamos que en los procesos a presión constante el calor *desprendido* es igual a $-\Delta H$, podemos concluir que el principio de Thomsen y Berthelot equivale a afirmar que el estado de equilibrio es aquél que minimiza la *entalpía* ($H_{\text{inicial}} - H_{\text{final}} = -\Delta H$ máximo). Pero nosotros sabemos que el criterio termodinámico de equilibrio a T y p constantes es que sea mínima la *función de Gibbs*. El problema de Nernst era entonces el siguiente: ¿porqué el mínimo de entalpía permite predecir en tantos casos el mismo estado de equilibrio que el mínimo de la función de Gibbs?

La experiencia indica que el principio de Thomsen y Berthelot es confiable solo si la temperatura no es demasiado alta. Para muchos sistemas es enteramente confiable a temperatura ambiente, pero falla claramente a temperaturas elevadas. La clave del principio es entonces examinar la situación a *temperaturas bajas*. Los resultados de las mediciones con las celdas electroquímicas muestran que efectivamente, debido a las (14.1), ΔG y ΔH son muy aproximadamente

¹ Recordando al danés Julius Thomsen y el francés Marcellin Berthelot quienes hacia fines del Siglo XIX investigaron sistemáticamente los calores de reacción. Puede ser interesante recordar que Berthelot también descubrió la onda de detonación.

iguales a lo largo de un intervalo considerable de temperatura y eso justifica la validez (aproximada) del principio de Thomsen y Berthelot a esas temperaturas.

Poco después de que se formulara la Tercera Ley, se encontraron varios resultados experimentales que en apariencia la contradecían. Sin embargo, investigaciones posteriores mostraron que en realidad, los sistemas en cuestión no estaban en equilibrio termodinámico. En otras palabras, los procesos estudiados no eran reversibles. Hasta ahora todas las aparentes excepciones se deben a esa causa.

Por ejemplo, la glicerina presenta para $T \rightarrow 0$ dos diferentes estados: uno cristalino y otro amorfo. El estado amorfo se produce fácilmente sobreenfriando el líquido por debajo de su punto de fusión (a 291 °K), mientras que para formar el estado cristalino es preciso introducir una “semilla” en el líquido que se está enfriando. Las medidas de la entropía de las dos formas sólidas (tomando como estado de referencia el líquido en el punto de fusión) muestran que para $T = 0$ la entropía molar del sólido amorfo *excede* la del sólido cristalino en $19 \text{ J}^\circ\text{K}$. Sin embargo este resultado no viola nuestro enunciado de la Tercera Ley, porque en $T = 0$ *no existe ningún proceso isotérmico reversible que conecte los dos estados*. El estado amorfo es *metaestable*, y se puede destruir por el proceso espontáneo (irreversible) de cristalización. La única manera de llevar la glicerina en forma reversible de un estado al otro es pasando por el estado líquido, lo que requiere llegar al punto de fusión.

Calores específicos y otras propiedades a baja temperatura

Volviendo a nuestro enunciado de la Tercera Ley vemos que una consecuencia inmediata de que $\Delta S = 0$ en $T = 0$ es que

$$\Delta G = \Delta H \quad , \quad \Delta F = \Delta E \quad \text{en} \quad T = 0 \quad (14.4)$$

Más consecuencias vienen de las relaciones

$$\Delta S = \frac{\Delta E - \Delta F}{T} \quad , \quad \Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} \quad (14.5)$$

cuyos miembros derechos son indeterminados para $T \rightarrow 0$. Si usamos la regla de L'Hospital y diferenciamos los numeradores y denominadores del segundo miembro, obtenemos

$$\Delta C_V = 0 \quad , \quad \Delta C_p = 0 \quad \text{en} \quad T = 0 \quad (14.6)$$

No solamente ΔC_V y ΔC_p son nulos en $T = 0$, sino que las mismas capacidades caloríficas deben ser nulas, y además deben tender a cero con T linealmente o más rápido, pues de lo contrario la entropía divergería. Esto se ve de la relación

$$S - S_0 = \int_0^T \frac{C}{T} dT \quad (14.7)$$

Como el primer miembro de la (14.7) se tiene que mantener finito de acuerdo con la Tercera Ley, C debe tender a cero por lo menos tan rápidamente como T , de lo contrario S divergería.

Además, como en $T = 0$ la entropía de una sustancia debe ser la misma en todos los estados que se pueden conectar mediante procesos reversibles, ese valor de la entropía debe ser una constante independiente del volumen y la presión. Por lo tanto

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = 0 \quad , \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = 0 \quad \text{en } T = 0 \quad (14.8)$$

Si usamos las relaciones de Maxwell M-3 y M-4 resulta

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -V\alpha_p = 0 \quad \text{en } T = 0 \quad (14.9)$$

y

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -p\alpha_V = 0 \quad \text{en } T = 0 \quad (14.10)$$

Luego los coeficientes de expansión térmica α_p y α_V deben tender a cero para $T \rightarrow 0$. Este resultado fue confirmado experimentalmente.

De la ecuación de Clapeyron

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{coex} = \frac{\Delta S}{\Delta V} \quad (14.11)$$

concluimos que $(dp/dT)_{coex} \rightarrow 0$ cuando $T \rightarrow 0$, siempre y cuando ΔV no tienda también a cero. Por ejemplo, las curvas de fusión del He^3 y el He^4 sólidos se hacen horizontales a bajas temperaturas.

Constantes de equilibrio y funciones termodinámicas

La principal utilidad de la Tercera Ley es que permite obtener las constantes de equilibrio y las variaciones de las funciones termodinámicas para un dado cambio de estado a partir únicamente de mediciones térmicas. Esto es de gran importancia práctica porque es relativamente fácil obtener ese tipo de datos.

Por ejemplo, la entropía de un sistema A a la temperatura T está dada por una expresión de la forma:

$$S_A(T) = S_A(0) + \int_0^T C_p d \ln T + \sum_{\text{transiciones}} (\Delta H/T) \quad (14.12)$$

Un expresión semejante se tendrá para otro sistema B . La variación de entropía en la transformación $A \rightarrow B$ es $\Delta S = S_B(T) - S_A(T)$. Pero por la Tercera Ley $S_B(0) = S_A(0)$, y por lo tanto para determinar ΔS para cualquier transformación física o química basta conocer las capacidades caloríficas y los calores de transición. La variación de entalpía ΔH para la transformación $A \rightarrow B$ se puede obtener con medidas calorimétricas. Entonces, la variación de la función de Gibbs se calcula a partir de $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, y conocido ΔG se puede obtener la constante de equilibrio. Para ello basta pasar del ΔG para los reactivos y los productos al valor standard ΔG^0

de los reactivos y productos en sus estados de referencia, y finalmente la constante de equilibrio se calcula a partir de la relación $RT \ln K(T) = -\Delta G^0 = -(\Delta H^0 - T\Delta S^0)$.

Cuando se usa la Tercera Ley, la mayor incertidumbre es asegurar que el sistema está en un estado de equilibrio cuando se llevan a cabo las medidas a temperaturas muy bajas. Afortunadamente, los conocimientos teóricos y experimentales acerca de la estructura y el comportamiento de la materia con que contamos hoy permiten averiguar con suficiente grado de confianza si un determinado sistema está (o no) en equilibrio.

No están demás algunos comentarios acerca de las medidas de capacidad calorífica a bajas temperaturas. Puesto que las mediciones no se extienden nunca hasta $T = 0$, es preciso extrapolar los datos correspondientes a temperaturas no nulas. Esas extrapolaciones se fundan en teorías de la materia. Por ejemplo, para no metales se cuenta con la teoría de Debye de los calores específicos, que predice que a bajas temperaturas $C_V \propto T^3$ y por lo tanto las extrapolaciones de las capacidades caloríficas de estas sustancias se hacen de acuerdo con esa ley. Del mismo modo, la teoría de metales predice que a bajas temperaturas $C_V \propto T$, debido al efecto de los electrones de conducción. De esta manera se obtienen los valores de las funciones termodinámicas que figuran en tablas.

No está demás subrayar que los valores de la entropía y la entalpía se pueden obtener de otras formas, que no implican la Tercera Ley, ni emplean métodos calorimétricos. En realidad, a bajas temperaturas muchas veces se prefieren otros métodos para obtener valores confiables, por la dificultad práctica de asegurar que el sistema esté en equilibrio. Un método que ya mencionamos es la medición directa del equilibrio a temperatura alta. Otra posibilidad consiste en usar la mecánica estadística junto con datos espectroscópicos; este método da valores muy precisos de las funciones termodinámicas para gases diatómicos simples.

Inalcanzabilidad del cero absoluto

El hecho que la escala Kelvin tiene un límite inferior finito en $T = 0$ ha dado lugar a muchas discusiones acerca de la posibilidad de alcanzar el cero absoluto. Se trata en realidad de una cuestión no física, y esto se puede ver si recordamos la definición termodinámica de la temperatura absoluta (Capítulo 5). Todo el contenido físico del asunto está en la relación

$$-\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{\phi(t_1)}{\phi(t_2)} \quad (14.13)$$

donde Q_1 y Q_2 son los calores absorbidos a las temperaturas t_1 y t_2 por una máquina reversible que opera entre t_1 y t_2 y $\phi(t_1)$ y $\phi(t_2)$ son funciones solamente de t_1 y t_2 . La escala que se establece a partir de este resultado termodinámico depende de una elección *arbitraria*, sometida tan sólo a la condición que $\phi(t)$ sea una función monótonica para que se preserve el ordenamiento de las temperaturas como lo requiere la Ley Cero.

Por lo tanto, en lugar de la escala de Kelvin, definida por

$$\frac{\phi(t_1)}{\phi(t_2)} = \frac{T_1}{T_2} \quad (14.14)$$

se podría haber elegido otra escala. Por ejemplo, podríamos elegir la escala

$$\frac{\phi(t_1)}{\phi(t_2)} = \frac{\beta_2}{\beta_1} \quad (14.15)$$

que se relaciona con la escala de Kelvin por $\beta = -1/kT$, donde k es una constante que depende de la elección de la temperatura de referencia. La escala β va de $-\infty$ a 0, mientras que la escala T va de 0 a $+\infty$. El cero absoluto de la escala Kelvin corresponde a $-\infty$ en la escala β , y por cierto no parece ser “alcanzable”. La escala β , sea dicho de paso, es la escala de temperatura que aparece en forma natural en la mecánica estadística. En cuanto a la escala T , se trata de la “segunda escala” de Kelvin y fue adoptada porque Joule señaló que se aproximaba mucho a la escala basada en el termómetro de aire, que en esa época era de uso corriente. Por todo lo dicho, debería resultar claro que cuando se habla de $T = 0$ se está hablando de un límite matemático, que *no* corresponde a ninguna fuente térmica de existencia real.

Por otra parte, no hay nada en las leyes de la Termodinámica (ni tampoco en la evidencia experimental) que nos prohíba acercarnos al cero absoluto todo lo que se desee (al menos en principio). Si $T = 0$ se puede o no alcanzar *exactamente* es entonces una cuestión académica.

Lo que se desprende de la Tercera Ley es que *no se puede llegar a $T = 0$ mediante un proceso isoentrópico simple*. Este hecho se presenta a veces como el enunciado fundamental de la Tercera Ley. Por lo tanto vale la pena indicar cómo se deduce a partir de nuestro enunciado.

Daremos la demostración sólo para sistemas simples que se pueden describir mediante dos variables termodinámicas, además de la temperatura. Para sistemas más generales se obtiene el mismo resultado, pero la demostración es más complicada.

Sea entonces un sistema simple. Para alcanzar el cero absoluto tenemos que partir con nuestro sistema a la temperatura $T > 0$ y llevar a cabo un proceso isoentrópico que disminuya la temperatura; de esta forma la curva isoentrópica seguida por el sistema cruzará una isoterma correspondiente a una temperatura menor que la temperatura inicial T . Vamos a ver que de esta forma no se puede llegar a $T = 0$.

En primer lugar, para $T = 0$ las curvas isotérmicas e isoentrópicas *coinciden*. En efecto, consideremos un proceso isotérmico reversible a $T = 0$. Por la Tercera Ley la variación de entropía en este proceso es $\Delta S = 0$. Por lo tanto el sistema tiene entropía constante a lo largo de la isoterma $T = 0$. Esto significa que *la isoterma de 0 °K es también una adiabática*.

Además, nuestro enunciado de la Tercera Ley requiere que las consecuencias de la Primera y la Segunda Ley valgan en el límite $T \rightarrow 0$. Luego en ese límite la entropía es una función de estado y por lo tanto es univaluada. Ninguna otra curva isoentrópica puede intersectar la isoentrópica de 0 °K puesto que dos adiabáticas no se pueden cortar nunca (es fácil mostrar que si se cortaran se violaría la Segunda Ley).

Por lo tanto ninguna adiabática (diferente de la de $T = 0$) puede cortar la isoterma de $T = 0$ y en consecuencia ningún proceso adiabático iniciado a una temperatura $T > 0$ puede llegar a $T = 0$.

15. TERMODINÁMICA DE LAS SUPERFICIES Y DE LA RADIACIÓN

Comentarios previos

Los sistemas que estudiamos hasta ahora sólo necesitan las variables mecánicas presión y volumen para describir sus estados. No es necesario limitarse a eso y estudiaremos ahora algunos sistemas en cuya descripción intervienen otras variables. En cada caso tenemos que comenzar dando una descripción fenomenológica o macroscópica; veremos luego que los principios de la Termodinámica requieren que se cumplan ciertas relaciones entre las variables de esos sistemas. Por lo tanto, buena parte de este Capítulo no se ocupa de Termodinámica, sino de la descripción macroscópica de los sistemas, que es el punto de partida para su estudio termodinámico.

Los cambios que tenemos que introducir en la Primera y la Segunda Ley para que se puedan aplicar a estos sistemas consisten simplemente en introducir en la expresión del trabajo dW a otros términos, además de pdV . En algunos casos, las contribuciones de los términos nuevos son mucho más importantes que la del término pdV del cual nos hemos ocupado hasta ahora.

Por lo tanto, primero daremos la descripción no termodinámica del sistema e introduciremos los nuevos términos en la expresión del trabajo, luego mostraremos como se modifican los enunciados de la Primera y la Segunda Ley, y finalmente deduciremos algunas consecuencias termodinámicas por medio de los métodos analíticos habituales.

Efectos de superficie

La superficie de un líquido se comporta bajo muchos aspectos como si fuese una membrana elástica en estado de tensión, de modo que la superficie tiende a contraerse para que su área sea mínima.

Descripción fenomenológica

La idea básica es que un sistema en el cual los efectos de superficie son importantes se puede imaginar como compuesto de una parte superficial y una parte de volumen. En otras palabras, trataremos a la superficie como si fuera una “piel” o “membrana” que reviste el resto del sistema, y la estudiaremos como un (sub) sistema a parte. Esta idealización es una muy buena aproximación para muchos sistemas reales que nos pueden interesar.

El trabajo necesario para aumentar en dA el área de la película superficial es

$$dW = -\sigma dA \quad (15.1)$$

donde σ (que tiene dimensiones de fuerza/longitud) es el *coeficiente de tensión superficial* del film. El signo en (15.1) difiere del que aparece en la expresión $dW = pdV$ porque la tensión superficial actúa en sentido opuesto a la presión de un gas. En efecto, para aumentar el área debe *desaparecer* trabajo del ambiente.

El proceso correspondiente el trabajo (15.1) puede ser o no reversible. Será reversible sólo si la deformación del film ocurre sin histéresis, es decir, si la deformación es elástica (y no plástica), de modo que a temperatura constante haya una relación biunívoca entre σ y A .

Para completar nuestra descripción necesitamos una relación entre σ , A y T (el análogo de una ecuación de estado). La primera parte de ésta es que σ no depende de A : $\sigma = \sigma(T)$. La segunda parte es una relación empírica que expresa σ como función de T . Una relación de este tipo, que

describe con razonable aproximación el comportamiento de muchas superficies líquidas, es la *ecuación de Eötvös*¹:

$$\sigma = k \frac{T_C - T}{\tilde{v}^{2/3}} \quad (15.2)$$

donde \tilde{v} es el volumen molar del líquido, T_C es la temperatura crítica, y k es una constante que se determina experimentalmente. El volumen molar de un líquido depende de la temperatura, pero no muy fuertemente, y depende muy débilmente de la presión a que está sometido el grueso del líquido cuya superficie estamos considerando. La ecuación de Eötvös predice que el coeficiente de tensión superficial disminuye con la temperatura, hasta que se anula (y desaparece la superficie) a la temperatura crítica.

Consecuencias termodinámicas

La expresión combinada de la Primera y Segunda Ley para la membrana superficial es entonces

$$dE = TdS + \sigma dA \quad (15.3)$$

Procediendo en forma análoga a como hicimos en el Capítulo 7 podemos introducir otros potenciales termodinámicos para dicho sistema:

$$dF = d(E - TS) = -SdT + \sigma dA \quad (15.4)$$

y también

$$d(E - \sigma A) = TdS - Ad\sigma \quad (15.5)$$

$$d(F - \sigma A) = -SdT - Ad\sigma \quad (15.6)$$

De (15.3) y (15.4) resulta

$$\sigma = \left(\frac{\partial E}{\partial A} \right)_S = \left(\frac{\partial F}{\partial A} \right)_T \quad (15.7)$$

de modo que σ se puede interpretar como la variación de la función de Helmholtz por unidad de variación de área superficial, a temperatura constante.

De las ecs. (15.3) y (15.4) podemos también obtener relaciones análogas a las relaciones de Maxwell:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial A} \right)_S = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial S} \right)_A \quad (15.8)$$

y

¹ El Barón Roland von Eötvös fue quien introdujo el concepto molecular de la tensión superficial. Se lo recuerda también por haber inventado la balanza de torsión, gracias a la cual fue posible medir en forma directa la constante gravitacional de Newton.

$$\left(\frac{\partial S}{\partial A}\right)_T = -\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_A \quad (15.9)$$

que nos permiten hacer cálculos análogos a los que presentamos en capítulos anteriores. Veamos algunos ejemplos.

Variaciones de entropía

Usando la (10.9) podemos calcular la variación de entropía del film cuando se modifica su área, si conocemos $\sigma(T)$. Si usamos la ecuación de Eötvös obtenemos:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial A}\right)_T = -\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_A \cong \frac{k}{\tilde{v}^{2/3}} = \frac{\sigma}{T_C - T} \quad (15.10)$$

donde hemos despreciado la dependencia del volumen molar en la temperatura. Para una transformación $A_1 \rightarrow A_2$ tenemos

$$S_2 - S_1 = \frac{\sigma}{T_C - T}(A_2 - A_1) \quad (15.11)$$

Variaciones de temperatura

Calculemos la variación de temperatura asociada con una variación adiabática reversible del área del film. Usando T y A como variables independientes,

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial A}\right)_T dA + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_A dT \quad (15.12)$$

de donde obtenemos

$$\left(\frac{\partial T}{\partial A}\right)_S = -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial A}\right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_A} \quad (15.13)$$

La capacidad calorífica del film es

$$C_A = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_A \quad (15.14)$$

Usando esta expresión y la relación (15.9) obtenemos finalmente

$$\left(\frac{\partial T}{\partial A}\right)_S = \frac{T}{C_A} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_A \quad (15.15)$$

Este resultado es exacto. Puesto que C_A es positivo y $(\partial \sigma / \partial T)_A$ negativo, un aumento adiabático del área produce una disminución de la temperatura del film.

Si usamos la relación empírica (10.10) para calcular $(\partial\sigma/\partial T)_A$, podemos obtener una fórmula explícita (pero aproximada) para la variación de la temperatura:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial A}\right)_S \cong -\frac{\sigma T}{C_A(T_C - T)} \quad (15.16)$$

Energía de superficie

Podemos calcular la energía E asociada a la película superficial por medio de la función de Helmholtz, puesto que la ec. (15.7) nos dice que el coeficiente de tensión superficial es igual a la función de Helmholtz por unidad de área. Si suponemos que σ es estrictamente independiente del área podemos integrar la (15.7) a T constante y resulta

$$F - F_0 = \sigma A \quad (15.17)$$

donde $F_0(T)$ es una función de la temperatura. Puesto que $S = -(\partial F/\partial T)_A$ y $E = F + TS$, la entropía de la superficie es

$$S - S_0 = -A\left(\frac{\partial\sigma}{\partial T}\right)_A \quad (15.18)$$

y la energía interna es

$$E - E_0 = A\left[\sigma - T\left(\frac{\partial\sigma}{\partial T}\right)_A\right] \quad (15.19)$$

donde S_0 y E_0 son funciones de T . Notar que la (10.18) no es otra cosa que la integral de la segunda relación de Maxwell (15.9). Si usamos la ecuación de Eötvös e ignoramos la dependencia del volumen molar en la temperatura, podemos obtener una expresión *aproximada* de la energía de superficie por unidad de área:

$$\frac{E - E_0}{A} \cong \frac{kT_C}{\tilde{v}^{2/3}} \quad (15.20)$$

y vemos así que es *casi* independiente de la temperatura.

Presión de vapor de pequeñas gotas

El último ejemplo que vamos a considerar es el efecto de la tensión superficial sobre la presión de vapor de una gota. Veremos que la presión de vapor aumenta considerablemente si se reduce el diámetro de la gota, un resultado éste de considerable interés en la física de nubes y la meteorología. La idea básica del cálculo es que la superficie actúa como una membrana permeable al vapor pero no al líquido, de modo que el líquido dentro de la gota está a una presión *mayor* que el vapor que la rodea y con el cual está en equilibrio. Primero calcularemos el exceso de presión sobre el líquido y luego usaremos la relación de Poynting (que obtuvimos en el Capítulo 11) para encontrar el efecto sobre la presión de vapor.

El cálculo del exceso de presión Δp sobre el líquido es un problema puramente mecánico. Usamos el principio de los trabajos virtuales y calculamos el trabajo necesario para aumentar en dV

el volumen de una gota esférica, y lo igualamos a σdA , donde dA es el aumento de área asociado al aumento dV del volumen. Puesto que el trabajo es igual al producto $\Delta p dV$, tenemos

$$\Delta p dV = \sigma dA \quad (15.21)$$

Si r es el radio de la gota, $V = (4/3)\pi r^3$ y $A = 4\pi r^2$ de modo que $dV = 4\pi r^2 dr$ y $dA = 8\pi r dr$, y entonces la (15.21) nos dice que

$$\Delta p = 2\sigma / r \quad (15.22)$$

Por otra parte, la relación de Poynting (ec. (11.40)) establece que en el equilibrio entre el líquido y el vapor se debe cumplir (el subíndice 1 se refiere al líquido y el 2 al vapor):

$$\tilde{v}_1 dp_1 = \tilde{v}_2 dp_2 \quad (15.23)$$

Ahora integramos la (10.23) entre $r = \infty$ (cuando la presión de vapor es p_0) y r (cuando la presión en el líquido es $p_0 + \Delta p = p_0 + 2\sigma / r$ y la presión de vapor es p):

$$\int_{p_0}^{p_0 + 2\sigma / r} \tilde{v}_1 dp_1 = \int_{p_0}^p \tilde{v}_2 dp_2 \quad (15.24)$$

Para calcular explícitamente las integrales necesitamos conocer las ecuaciones de estado del líquido y del vapor. Si suponemos que el líquido es incompresible y el vapor es ideal, podemos integrar la (10.24) y resulta

$$\tilde{v}_1(2\sigma / r) = RT \ln(p / p_0) \quad (15.25)$$

Este resultado (que se puede obtener directamente de la (15.22) y de la ecuación de Gibbs (11.42)) muestra que la presión de vapor *aumenta* a medida que disminuye el radio de la gota. Por lo tanto, un conjunto de gotas no puede estar en equilibrio con la misma fase vapor: las gotas más grandes tienden a crecer a expensas de las más pequeñas.

Radiación

La radiación emitida por cuerpos calientes ha sido un tema de estudio de enorme importancia, dado que dio origen a la Física Cuántica. Por ese motivo la discutiremos con detalle en estas notas. En este Capítulo vamos a introducir los aspectos termodinámicos del problema, y más adelante volveremos sobre el tema en el Capítulo 18. Podemos describir la radiación por medio de las variables mecánicas p , V , igual que un fluido ordinario. La razón de incluirla en este Capítulo es que la radiación tiene una ecuación de estado peculiar y no se conserva como la materia ordinaria, porque puede ser emitida o absorbida. Pero antes de entrar en la termodinámica de la radiación, conviene presentar una breve introducción, comenzando por la descripción de las investigaciones realizadas por Gustav Kirchhoff en 1859.

La ley de Kirchhoff

La discusión termodinámica requiere que la radiación esté en equilibrio. Consideremos entonces un cuerpo en equilibrio térmico con la radiación, a la temperatura T . Sea E_ν la *emisividad* del cuerpo, de modo que $E_\nu d\nu$ es la densidad de flujo de energía (energía por unidad de superficie y

15. Termodinámica de las superficies y de la radiación

en la unidad de tiempo) que el cuerpo emite en el intervalo de frecuencia $(\nu, \nu + d\nu)$. Sea A_ν el *coeficiente de absorción* del cuerpo para la frecuencia ν . Vamos a suponer que la energía radiante que absorbe el cuerpo se convierte en energía térmica únicamente, y no en otra forma de energía. Con estas hipótesis, Kirchhoff demostró que el cociente E_ν / A_ν depende solamente de ν y T , y es independiente de cualquier otra característica del cuerpo. El *Teorema de Kirchhoff* establece entonces que

$$E_\nu / A_\nu = \pi J(\nu, T) \quad (15.26)$$

donde $J(\nu, T)$ es la *intensidad* de la radiación de frecuencia ν , esto es, el flujo de energía radiante de frecuencia ν (energía que atraviesa en la unidad de tiempo una unidad de área perpendicular a la dirección de propagación).

Para ver como se llega a la (15.26), supongamos tener dos cuerpos M y N encerrados dentro de un recipiente cuya pared interior es perfectamente reflectora. Los cuerpos están separados por un filtro que deja pasar solamente radiación de la frecuencia ν y refleja las demás frecuencias $\nu' \neq \nu$. La demostración del teorema se basa en la Segunda Ley y consta de tres pasos.

(a) Consideremos una cualquiera de las dos partes del recipiente. En el equilibrio el campo de radiación debe ser *homogéneo e isótropo*. En efecto, si así no fuese, la radiación transportaría más energía en una dirección que no en otra, o de un punto a otro que viceversa, lo cual es inadmisibles en el equilibrio. Luego la intensidad de la radiación es

$$J_\nu = \frac{c}{4\pi} u_\nu \quad (15.27)$$

donde u es la densidad de energía radiante de frecuencia ν . El factor $c/4\pi$ viene porque la radiación se propaga con la velocidad c y en todas las direcciones por igual.

(b) La energía de frecuencia entre ν y $\nu + d\nu$ perdida por el campo en la unidad de tiempo porque ha sido absorbida por el cuerpo se obtiene integrando la radiación que incide sobre S desde todas las direcciones del semiespacio exterior al cuerpo, y vale $\pi A_\nu J_\nu S d\nu$ donde S es la superficie del cuerpo. En el equilibrio esta energía se debe compensar exactamente con la energía emitida por el cuerpo en la unidad de tiempo, que es $E_\nu S d\nu$. Luego

$$\frac{E_\nu}{A_\nu} = \pi J_\nu \quad (15.28)$$

Este resultado, naturalmente, vale para cada uno de los dos cuerpos A y B .

(c) Supongamos ahora que el cociente E_ν / A_ν dependiera de alguna característica del cuerpo, de modo que $(E_\nu / A_\nu)_M \neq (E_\nu / A_\nu)_N$. Si así fuese, se tendría que la intensidad de la radiación $J_\nu^{(M)}$ de frecuencia ν en equilibrio con el cuerpo M en una parte de la cavidad sería diferente de la intensidad de la radiación $J_\nu^{(N)}$ en equilibrio con el cuerpo N en la otra parte de la cavidad. Supongamos, por ejemplo, que $J_\nu^{(M)} > J_\nu^{(N)}$; entonces a través del filtro pasaría más radiación desde la parte de la cavidad ocupada por M hacia la parte ocupada por N que la que pasa en la dirección inversa. Esto conduciría a un aumento neto de la energía de la parte del sistema ocupada por N , lo cual contradice la hipótesis de equilibrio. Por lo tanto, independientemente de las características de los cuerpos, debemos tener siempre

$$J_\nu^{(M)} = J_\nu^{(N)} = J_\nu \quad (15.29)$$

Por lo tanto J_ν puede depender sólo de ν y T , con lo cual queda demostrado el teorema. Resumiendo, la Ley de Kirchhoff nos dice que la emisividad E_ν y el coeficiente de absorción A_ν de un cuerpo no son independientes, sino que su cociente es una *función universal* de la temperatura y de la presión.

Definición de cuerpo negro

Kirchhoff denominó *cuerpo negro* aquél que absorbe toda la radiación que incide sobre él, esto es, un cuerpo para el cual $A_\nu = 1$. Entonces la (15.26) nos dice que $\pi J(\nu, T)$ es igual a la emisividad de un cuerpo negro. Por lo tanto un cuerpo negro es al mismo tiempo un absorbente perfecto y un emisor perfecto. Kirchhoff dio también una *definición operacional* de un sistema que se comporta como un cuerpo negro perfecto: una *cavidad* dentro de un medio opaco de alguna especie, de modo que la radiación encerrada en la cavidad debe estar en equilibrio con las paredes de la misma, que están a una temperatura constante dada. Tal radiación se denomina *radiación de cavidad* (en alemán *hohlraumstrahlung*) o *radiación de cuerpo negro*, y es la única clase de radiación que estudiaremos aquí. Se puede obtener una muestra de esta radiación practicando un pequeño orificio en el medio, que permita que una pequeña porción de radiación salga al exterior. Esta porción debe ser suficiente como para ser una muestra significativa pero no demasiado grande para no perturbar el equilibrio dentro de la cavidad.

Por lo tanto la radiación de cavidad es homogénea, isotrópa y no polarizada, y su intensidad es

$$J(\nu, T) = \frac{c}{4\pi} u(\nu, T) \quad (15.30)$$

donde $u(\nu, T)$ es la *densidad espectral* (energía por unidad de volumen y por unidad de intervalo de frecuencia). Claramente $u(\nu, T)$ depende sólo de la temperatura y de la frecuencia, y es independiente del volumen y forma de la cavidad y del material de sus paredes.

Kirchhoff señaló la importancia de determinar, tanto experimentalmente como teóricamente, la forma de la función $u(\nu, T)$. La tarea experimental fue harto difícil: se precisaron 40 años para reunir datos suficientes para conocer la forma completa de $u(\nu, T)$. La determinación teórica de $u(\nu, T)$ planteó problemas *fundamentales* cuya solución requirió abandonar conceptos de la Física Clásica, dando origen a la Teoría Cuántica. Volveremos sobre estos temas más adelante.

La presión de la radiación de cuerpo negro

Para continuar los argumentos termodinámicos hace falta conocer más propiedades de la radiación de cavidad. Es hasta cierto punto cuestión de gustos cuáles propiedades tomar como punto de partida; nosotros elegiremos la relación entre la presión de la radiación y la densidad de la energía radiante (energía por unidad de volumen, de radiación de cualquier frecuencia). Desde hace tiempo se sospechaba que la luz ejerce presión cuando incide sobre un objeto material, pero la demostración teórica de esta propiedad recién se obtuvo a partir de la teoría electromagnética de Maxwell. En efecto, Maxwell demostró que la presión ejercida por un haz de luz *paralelo* es igual a su *densidad de energía*. En el caso de radiación isotrópa, como la de cuerpo negro, la presión de la radiación es 1/3 de la presión ejercida por un haz paralelo de igual densidad de energía. En conclusión, las propiedades que necesitamos son las siguientes:

$$e(T) = \frac{E}{V} \quad , \quad p = \frac{1}{3} e \quad (15.31)$$

donde la densidad de energía radiante $e(T)$ vale

$$e(T) = \int_0^{\infty} u(\nu, T) d\nu \quad (15.32)$$

y depende sólo de la temperatura de la cavidad. Los resultados expresados por la (15.31) son suficientes para nuestro estudio termodinámico. Vamos a ver primero cómo dependen p y e de la temperatura (ley de Stefan-Boltzmann) y luego estudiaremos el comportamiento de la radiación para expansiones isotérmicas y adiabáticas.

Ley de Stefan-Boltzmann

Partimos de la expresión combinada de la Primera y Segunda Ley:

$$dE = TdS - pdV \quad (15.33)$$

Por la (15.31):

$$dE = edV + Vde \quad (15.34)$$

Sustituyendo en (15.33) y usando $p = e/3$ resulta

$$dS = \frac{4e}{3T} dV + \frac{V}{T} de \quad (15.35)$$

Puesto que dS es un diferencial exacto se debe cumplir

$$\frac{4}{3} \left(\frac{\partial(e/T)}{\partial e} \right)_V = \left(\frac{\partial(V/T)}{\partial V} \right)_e \quad (15.36)$$

Pero e constante implica T constante, y entonces podemos calcular las derivadas en (15.36). Resulta:

$$\frac{4}{3T} - \frac{4e}{3T^2} \frac{dT}{de} = \frac{1}{T} \quad (15.37)$$

lo que nos lleva a

$$\frac{de}{e} = 4 \frac{dT}{T} \quad (15.38)$$

Esta ecuación se integra de inmediato y se obtiene la *ley de Stefan-Boltzmann*²:

$$e = \text{cte.} \times T^4 = aT^4 \quad (15.39)$$

Puesto que $p = e/3$, la presión de la radiación crece con la cuarta potencia de la temperatura. Que la Termodinámica permita obtener este importante resultado muestra claramente su poder.

² La ley (15.39) fue formulada por Josef Stefan en 1879, basándose en la evidencia empírica. En 1884 Ludwig Boltzmann la dedujo en base a las consideraciones termodinámicas que hemos presentado aquí.

Al mismo tiempo quedan en evidencia sus limitaciones: la constante que aparece en la (15.39) es indeterminada y su valor no se puede obtener por argumentos termodinámicos.

El flujo de energía radiante que sale por un pequeño orificio de área A practicado en las paredes de la cavidad está dado por $AR(T)$ donde

$$R(T) = \frac{ec}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi/2} \sin(\theta) \cos(\theta) d\theta = \frac{ec}{4} = \sigma T^4 \quad , \quad \sigma = \frac{c}{4}a \quad (15.40)$$

La magnitud $R(T)$ es la *radiancia* del cuerpo negro y σ se denomina *constante de Stefan-Boltzmann*. Experimentalmente se obtiene que $\sigma = 0.567 \times 10^{-7} \text{ W/m}^2 \text{ }^\circ\text{K}^4$. Veremos luego que σ está relacionada con otras constantes fundamentales de la física.

Expansión isotérmica

Es interesante calcular cuánto calor se requiere para mantener constante la temperatura cuando se expande el volumen de la cavidad con su radiación en equilibrio. Puesto que $dQ = TdS$, volvemos a la (15.35) y escribimos, usando la (15.39)

$$dQ = TdS = \frac{4}{3}aT^4 dV + 4aVT^3 dT \quad (15.41)$$

En un proceso isotérmico el segundo término del miembro derecho es nulo, y obtenemos

$$Q = \frac{4}{3}aT^4 \Delta V \quad , \quad T = \text{cte.} \quad (15.42)$$

La radiación se comporta en cierta medida como un gas, por lo cual podríamos tener la tentación de aplicar los resultados conocidos para la expansión isotérmica de un gas ideal, y escribir $dQ = TdS = dE + pdV = pdV$, de donde se obtendría $Q = aT^4 \Delta V / 3$, al sustituir la expresión de la presión de radiación y la ley de Stefan-Boltzmann. Este resultado es erróneo y el motivo de la discrepancia con la (15.41) es que *la radiación no se conserva*: en una expansión isotérmica las paredes deben emitir más radiación a medida que la cavidad se expande, en proporción al volumen. En efecto, el segundo miembro de la (15.41) se puede escribir como la suma de $Q_1 = aT^4 \Delta V / 3$ (que viene de la expansión isotérmica de la radiación presente en la cavidad antes de la expansión) más $Q_2 = aT^4 \Delta V$ (que viene de la radiación que deben emitir las paredes para que se mantenga constante e y por lo tanto T). Este resultado muestra que la radiación de la cavidad se comporta como un vapor en equilibrio con la fase líquida. Si imaginamos que nuestro sistema es el vapor, entonces cuando aumenta el volumen se produce más vapor a partir del líquido y entra a formar parte del sistema. Del mismo modo si aumenta el volumen de la cavidad aumenta la cantidad de radiación, porque “se evapora” radiación de las paredes, por eso la cantidad de calor necesaria para mantener la temperatura constante está dada por la (15.42). Podemos pensar entonces que la (15.42) es análoga a la ecuación de Clausius-Clapeyron (11.27). En efecto la (11.27) vale para todo sistema cuya ecuación de estado tiene la forma $p = p(T)$. En realidad podríamos haber obtenido de inmediato la (15.42) si nos hubiéramos percatado que la ecuación de Clausius-Clapeyron se aplica a la radiación de cuerpo negro y que por lo tanto

$$Q_p = \Delta H = T \Delta V \frac{dp}{dT} \quad (15.43)$$

De (15.43), usando la ley de Stefan-Boltzmann, se obtiene de inmediato la (15.42). Por lo tanto la analogía entre la radiación de cuerpo negro y el equilibrio líquido-vapor no es casual sino que proviene de la forma de la ecuación de estado (15.31).

Expansión adiabática

Para llevar a cabo una expansión adiabática tenemos que imaginar que las paredes de la cavidad son muy delgadas, de modo que su capacidad calorífica se pueda considerar nula. Podemos entonces partir de la (15.41) y poner $dS = 0$. Se obtiene entonces

$$\frac{dV}{V} = -\frac{3dT}{T} \quad (15.44)$$

e integrando resulta

$$VT^3 = \text{cte.} \quad (15.45)$$

Si L es el tamaño lineal de la cavidad, se tiene $V \propto L^3$; por lo tanto la (15.45) nos muestra que en una expansión adiabática la temperatura de la radiación varía en proporción inversa a la dimensión lineal de la cavidad. Este resultado es de gran importancia en cosmología.

La distribución espectral de la radiación de cuerpo negro y la crisis de la física clásica

Hasta ahora sólo sabemos que por razones termodinámicas $u(\nu, T)$ debe ser función solamente de la temperatura y de la frecuencia, y no del volumen, ni de la forma y los materiales de las paredes de la cavidad. Luego la densidad de energía por unidad de intervalo de frecuencia es

$$\frac{de}{d\nu} = u(\nu, T) \quad (15.46)$$

Puesto que se debe cumplir la ley de Stefan-Boltzmann, $u(\nu, T)$ debe cumplir

$$\int_0^{\infty} u(\nu, T) d\nu = aT^4 \quad (15.47)$$

Ahora queremos investigar la forma de $u(\nu, T)$. Es inmediato ver, usando un simple argumento basado en el análisis dimensional, que con base a la *física clásica* no se puede obtener una expresión razonable de $u(\nu, T)$. Para eso vamos a suponer cuatro dimensiones fundamentales: la temperatura (que indicaremos con θ), y las tres dimensiones mecánicas que elegiremos como longitud (ℓ), tiempo (t) y energía (ϵ). Por definición, las dimensiones de u son $\epsilon t \ell^{-3}$. En la expresión de u deben figurar ν y T (cuyas dimensiones son t^{-1} y θ , respectivamente), y eventualmente algunas constantes universales. Es razonable suponer que entre estas últimas figure la velocidad de la luz c (dimensión ℓt^{-1}) y la constante de Boltzmann k , cuya dimensión es $\epsilon \theta^{-1}$ (o, lo que es equivalente, la constante universal de los gases R que tiene la misma dimensión). Podemos reunir en una lista las cinco magnitudes mencionadas, junto con sus dimensiones:

magnitudes :	u	ν	T	c	k	
dimensiones :	$\epsilon \ell^{-3} t$	t^{-1}	θ	ℓt^{-1}	$\epsilon \theta^{-1}$	(15.48)

15. Termodinámica de las superficies y de la radiación

Trataremos de formar una combinación *adimensional* con estas magnitudes. Sin pérdida de generalidad podemos suponer que u aparece elevada a la primera potencia en la combinación. Es fácil ver que hay una sola manera de formar tal combinación, y que la misma es

$$\Pi = \frac{uc^3}{v^2kT} \quad (15.49)$$

En la (15.49) Π indica un número puro. De la (15.49) podemos obtener la expresión de la distribución espectral:

$$u = \frac{v^2kT}{c^3} \Pi \quad (15.50)$$

Esta es la *única* respuesta (a menos del valor numérico de Π) que puede dar la física clásica al problema de la distribución espectral de la radiación de cuerpo negro. Por clásica, entendemos aquí la física conocida a comienzos del Siglo XX, época en la cual c y k eran las únicas constantes universales conocidas que podrían tener relevancia en este problema. La ec. (15.50) fue deducida por Lord Rayleigh y James Jeans en 1900 a partir de la Mecánica Estadística clásica (ver el Capítulo 18), y se encontró al mismo tiempo que la constante Π tiene el valor

$$\Pi = 8\pi \quad (15.51)$$

Es evidente, sin embargo, que la expresión (15.50) de u es incorrecta, pues conduce a resultados absurdos y que contradicen las observaciones. En particular, la (15.50) diverge para $v \rightarrow \infty$, y en consecuencia, si se la usa en la (15.47) se obtiene un resultado divergente (hecho que Paul Ehrenfest llamó la “catástrofe ultravioleta”).

La ley de desplazamiento de Wien y la constante de Planck

La fórmula (15.50) reproduce bien el espectro del cuerpo negro en el límite de bajas frecuencias, pero falla a frecuencias grandes, donde la curva verdadera $u(v, T)$ (a T constante) tiene un máximo y luego disminuye para tender a cero para $v \rightarrow \infty$, como se necesita para que la integral (15.47) sea finita. En 1893 Wilhelm Wien demostró mediante argumentos termodinámicos que $u(v, T)$ debe ser de la forma

$$u(v, T) = c_1 v^3 g(c_2 v / T) \quad , \quad c_1, c_2 = \text{cte.} \quad (15.52)$$

donde g es una función desconocida. Wien consideró la variación del espectro de la radiación cuando se refleja en un espejo móvil. Es sabido que cuando un haz monocromático se refleja sobre un espejo móvil, la frecuencia de la luz reflejada difiere de la frecuencia de la luz incidente si la componente de la velocidad del espejo en la dirección del haz no es nula (efecto Doppler), y también la intensidad del haz reflejado es diferente de la intensidad del haz incidente. Wien supuso además que si el proceso se realiza de forma conveniente, el espectro modificado mantiene las propiedades de la radiación en equilibrio. La (15.52) se conoce como *Ley de desplazamiento de Wien*, o *Ley de Wien*, y es fácil mostrar que implica que el valor de v (que indicaremos con v_m) para el cual $u(v, T)$ es máximo depende de la temperatura según la ley

$$v_m = xT \quad , \quad x = \text{cte.} \quad (15.53)$$

Para ver esto escribimos la (15.52) en la forma equivalente

$$u(\nu, T) = c_1 \nu^3 g(c_2 \nu / T) = \frac{c_1 T^3}{c_2^3} z^3 g(z) = \frac{c_1 T^3}{c_2^3} f(z) \quad (15.54)$$

donde $z = c_2 \nu / T$. Para T fijo, la posición del máximo de u está dada por la condición $\partial u / \partial \nu = 0$, o lo que es lo mismo, por la condición

$$\frac{df}{dz} = 0 \quad (15.55)$$

Sea z_m la raíz real, positiva y no nula de esta ecuación; se tiene entonces

$$\nu_m = \frac{z_m}{c_2} T \quad (15.56)$$

que equivale a la (15.53) si identificamos x con z_m / c_2 . El valor de ν_m determina el color que se percibe al observar la luz emitida por la cavidad, y por lo tanto la ley de Wien explica el hecho bien conocido que la coloración de un cuerpo pasa del rojo al blanco a medida que se lo calienta. Nosotros no vamos a presentar aquí la demostración termodinámica de la (15.52), que se puede dar en base a los resultados que obtuvimos para la expansión adiabática de la cavidad. En cambio vamos a mostrar que la (15.52) se puede deducir por medio del análisis dimensional; esto tiene la ventaja que enfoca la atención sobre lo que está fallando en la Física Clásica, que como vimos arroja un resultado que no se puede conciliar con la (15.52).

Además de u , ν y T , en el problema no puede intervenir ninguna otra *variable*. Por lo tanto se concluye que para interpretar la evidencia experimental es preciso introducir una nueva *constante universal*, hasta aquí desconocida. Veamos qué nos dice el análisis dimensional acerca de esta nueva constante. Al disponer de una constante más, se puede formar una *nueva* combinación adimensional, Π' , que podemos suponer sin pérdida de generalidad que no contiene u , y que en ella ν figura a la primera potencia. Tendremos entonces

$$\Pi' = \alpha \nu T^n \quad (15.57)$$

En esta ecuación n es un exponente a determinar y α indica una combinación (aún no especificada) de c , k y la nueva constante universal. Debemos tener entonces que

$$\Pi = f(\Pi') \quad (15.58)$$

y por lo tanto

$$u(\nu, T) = \frac{\nu^2 k T}{c^3} f(\alpha \nu T^n) \quad (15.59)$$

Tenemos que elegir el exponente n para que se cumpla la ley de Stefan-Boltzmann. Para eso escribimos la expresión de e :

$$e = \int_0^\infty u(\nu, T) d\nu = \frac{kT}{c^3} \int_0^\infty \nu^2 f(\alpha \nu T^n) d\nu = \frac{kT^{1-3n}}{\alpha^3 c^3} \int_0^\infty z^2 f(z) dz \quad (15.60)$$

donde hemos efectuado el cambio de variable de integración $z = \alpha v T^n$. De la (15.60) vemos que para cumplir la ley de Stefan-Boltzmann tenemos que elegir $n = -1$, y en consecuencia

$$u(\nu, T) = \frac{\nu^2 k T}{c^3} f\left(\frac{\alpha \nu}{T}\right) \quad (15.61)$$

Conviene introducir la constante de Boltzmann k en el argumento de f , para lo cual ponemos $\alpha = h/k$, donde h es la *nueva constante universal*, cuya dimensión (como se puede ver fácilmente) es de *acción*, esto es et . Con esto, la (15.61) toma la forma más familiar

$$u(\nu, T) = \frac{\nu^2 k T}{c^3} f\left(\frac{h\nu}{kT}\right) \quad (15.62)$$

Como veremos en el Capítulo 18, h es la constante de Planck, que juega un rol fundamental en la Mecánica Cuántica. Desde luego, nuestro argumento dimensional no permite determinar su valor numérico, sino sólo su dimensión. Experimentalmente se sabe que $h = 6.6260755 \times 10^{-34}$ J s. Si en (15.62) multiplicamos y dividimos el coeficiente de f por $h\nu$ resulta

$$u(\nu, T) = \frac{h\nu^3}{c^3} \frac{f(z)}{z}, \quad z = \frac{h\nu}{kT} \quad (15.63)$$

Si identificamos c_1 con h/c^3 , c_2 con h/k y $f(z)/z$ con $g(z)$ se ve que la (15.63) tiene la forma requerida por la ley de Wien (15.52). La constante a que aparece en la (15.39) se expresa en términos de h , c y k de la forma

$$a = \frac{k^4}{h^3 c^3} I, \quad I = \int_0^{\infty} z^2 f(z) dz \quad (15.64)$$

de modo que la constante de Stefan-Boltzmann vale

$$\sigma = \frac{k^4}{4h^3 c^2} I \quad (15.65)$$

La Ley de Planck

La forma exacta de $f(z)$ no se puede obtener mediante argumentos dimensionales. Se requiere, por supuesto, la Mecánica Cuántica. Mencionaremos, por ahora sin demostración, el resultado obtenido por Planck:

$$\frac{f(z)}{z} = \frac{8\pi}{e^z - 1} = \frac{8\pi}{e^{h\nu/kT} - 1} \quad (15.66)$$

de modo que

$$u(\nu, T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} \quad (15.67)$$

Usando la (15.67) en la (15.64) se puede ver que

15. Termodinámica de las superficies y de la radiación

$$a = \frac{8\pi^5}{15} \frac{k^4}{h^3 c^3} \quad (15.68)$$

y por lo tanto la constante de Stefan-Boltzmann está dada por

$$\sigma = \frac{2\pi^5}{15} \frac{k^4}{h^3 c^2} \quad (15.69)$$

Volveremos sobre el tema de la radiación en el Capítulo 18.

16. NOCIONES DE MECÁNICA ESTADÍSTICA

Comentarios previos

En el Capítulo 4 mencionamos la analogía entre los sistemas termodinámicos y los sistemas mecánicos, pero dejamos de lado momentáneamente ese tema para desarrollar la Termodinámica evitando hacer referencia a teorías de la materia. Esto tiene sus ventajas, por cuanto los resultados termodinámicos tienen gran generalidad, pero también ciertas limitaciones, como hemos tenido ocasión de constatar y comentar. El nexo entre las propiedades macroscópicas que trata la Termodinámica y las propiedades moleculares y atómicas de la materia está dado por la Mecánica Estadística, cuyos principios fundamentales fueron introducidos por James Clerk Maxwell y Ludwig Boltzmann durante la segunda mitad del Siglo XIX, y cuya estructura matemática fue establecida por Gibbs en su libro *Elementary Principles in Statistical Mechanics* (1902). Aquí nos limitaremos a presentar las ideas básicas y algunas aplicaciones, ya que un tratamiento completo de la Mecánica Estadística excede los límites de estas notas.

Alrededor de 1870, el gran logro de Boltzmann fue el de relacionar el concepto de entropía, que es una propiedad macroscópica del sistema, con las propiedades moleculares del mismo. La idea básica es que la especificación del estado macroscópico de un sistema es muy *incompleta*. En efecto, un sistema que se encuentra en un determinado estado macroscópico puede estar en uno cualquiera de un número inmensamente grande de estados microscópicos. La descripción macroscópica no permite distinguir entre ellos.

Consideremos por un momento un sistema en equilibrio termodinámico (macroscópico). El estado microscópico del sistema cambia continuamente (por ejemplo, en un gas, debido a la agitación térmica y a los choques entre las moléculas). No todos los estados microscópicos por los que pasa el sistema corresponden al equilibrio, pero el número de estados microscópicos que corresponden al equilibrio macroscópico es enormemente grande en comparación con el número de los demás estados microscópicos (que no son de equilibrio). Por lo tanto, la probabilidad de que se observen desviaciones apreciables desde el equilibrio es absolutamente insignificante.

Un ejemplo puede ayudar para comprender esto. Sea un recipiente que contiene gas (ver Fig. 16.1 (a)), digamos 10^{20} moléculas. En el equilibrio la densidad es uniforme y cada mitad del recipiente (indicadas con *A* y *B* en la figura) contiene en cualquier instante la mitad de las moléculas. En realidad no es *exactamente* la mitad, porque el número de moléculas presentes en una dada parte del recipiente fluctúa continuamente, pero la magnitud de las fluctuaciones es insignificante comparada con el número total de moléculas. Veremos luego que para 10^{20} moléculas, las fluctuaciones son del orden de 10^{10} moléculas¹. Por ese motivo no se observa nunca que el gas, partiendo del estado de densidad uniforme (a), pase espontáneamente a un estado en el cual todas las moléculas están en una de las mitades del recipiente (como en la Fig. 16.1 (b)). Por supuesto podemos *preparar* el sistema para que quede en el estado representado en la Fig. 16.1 (b), por ejemplo comprimiendo el gas con un pistón hasta la mitad del volumen e introduciendo una división. Si quitamos la división (tendríamos que hacerlo muy rápidamente), el gas queda por un brevísimo intervalo de tiempo en el estado representado en la Fig. 16.1 (b). Pero en seguida se

¹ Este número puede parecer grande, pero en realidad equivale a fluctuaciones de la densidad de una parte en 10^{10} , que son inobservables.

expande hasta ocupar todo el volumen disponible, regresando al estado uniforme² representado en (a). Después las fluctuaciones serán muy pequeñas. Sería necesario esperar un período de tiempo enorme, inmensamente más largo que la edad del universo, para que ocurriera una fluctuación grande en escala macroscópica, y aún así, subsistiría apenas una minúscula fracción de segundo. En consecuencia, *se pueden ignorar por completo* esas fluctuaciones. La expansión de un gas en el vacío es un típico proceso *irreversible*. Abandonado a si mismo, un gas que inicialmente está en el estado (b) evoluciona hasta el estado (a), pero el proceso inverso no ocurre. Esto es cierto pese a que las leyes de la Mecánica, que rigen el movimiento de las moléculas, son reversibles.

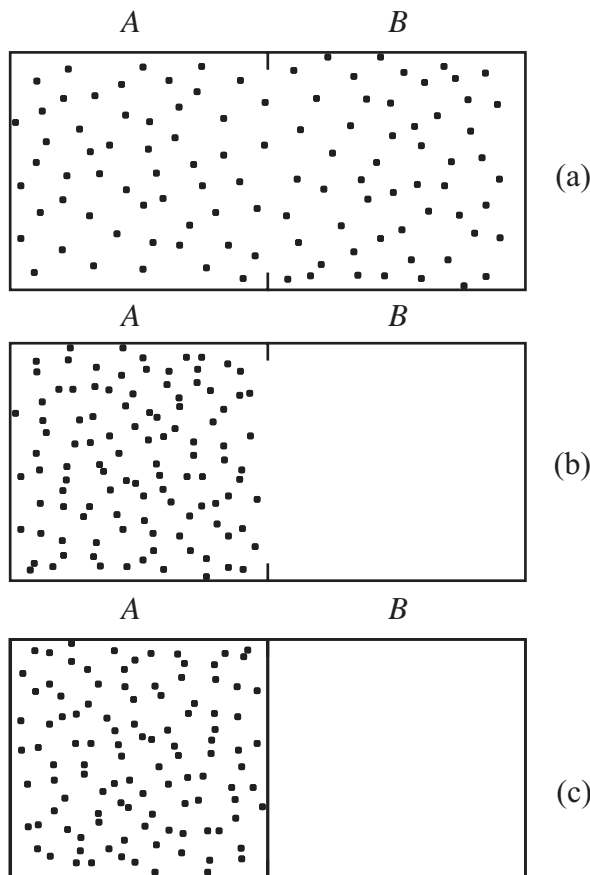


Fig. 16.1. Moléculas de gas en un recipiente: (a) distribución uniforme en el volumen completo ($A+B$), (b) fluctuación grande de la densidad con todas las moléculas en la mitad A, (c) el gas comprimido hacia A y mantenido allí por medio de un tabique.

Por ser una medida del grado de desorden del *estado* de un sistema, la entropía es una *función de estado*: si el sistema sufre una transformación de un estado inicial a uno final, su variación no depende de como se efectúa la transformación. Volvamos por un momento sobre los experimentos de Joule (Capítulo 4): la temperatura del agua se puede aumentar ya sea realizando trabajo mecánico sobre ella, o poniéndola en contacto con una fuente térmica. En ambos casos ocu-

La diferencia básica entre los estados inicial y final de un proceso irreversible es que el conocimiento de los estados microscópicos en que se puede encontrar el sistema en el estado final es *menos preciso* que en el estado inicial. Por ejemplo, en el caso de la Fig. 16.1, en el estado (a), cada molécula puede estar en una cualquiera de las dos mitades A o B del recipiente, mientras que en el estado (b) sabemos con certeza que está en la mitad A. En otras palabras, en el estado final contamos con *menos información* acerca de la posición de las moléculas. El estado final es un estado *menos ordenado* del sistema.

Veremos que la entropía (o el peso estadístico, que está íntimamente relacionado con la entropía) es una medida cuantitativa del “grado de desorden” del estado (macroscópico) del sistema: cuánto más desordenado está, mayor es su entropía. Por ejemplo, si un cristal monoatómico se sublima convirtiéndose en vapor, el estado inicial es muy ordenado pues los átomos realizan vibraciones de pequeña amplitud alrededor de posiciones de equilibrio regularmente dispuestas en la red cristalina; en cambio, en el estado final los átomos del vapor se mueven casi completamente al azar en todo el volumen disponible.

² El tiempo característico para que eso ocurra es del orden de $t = L/c$, donde L es la dimensión del recipiente y c la velocidad del sonido en el gas. Para $L \approx 10$ cm y $c \approx 3 \times 10^4$ cm/s resulta $t \approx 3 \times 10^{-4}$ s.

re el mismo aumento del desorden (asociado con la agitación térmica de las moléculas), esto es, la misma variación de la entropía. En este caso también hay una variación de la energía del sistema, pero esto no es esencial en lo que se refiere a la entropía. En la expansión libre (adiabática) de Joule la energía del gas no varía porque no entra calor al sistema y no se realiza ningún trabajo en el ambiente, pero como vimos la entropía aumenta. La entropía no se refiere al balance de energía de los procesos, que se relaciona con la energía interna y la Primera Ley. La entropía tiene que ver con *la dirección de los procesos naturales* y proporciona criterios cuantitativos al respecto.

El peso estadístico de un macroestado

Para aplicar las ideas básicas que presentamos recién es preciso formularlas con precisión, introduciendo una medida cuantitativa del “desorden” de un sistema. Con ese fin vamos a considerar con más detalle la relación entre la descripción de los estados macroscópicos y microscópicos, que para abreviar llamaremos *macroestados* y *microestados*, respectivamente.

Macroestados

Para simplificar la discusión consideraremos un sistema de N moléculas idénticas (un solo componente). El macroestado del sistema se puede especificar de varias maneras, según sean las restricciones que se impongan. Por ejemplo, el volumen de un gas dentro de un cilindro de paredes rígidas tiene un valor fijo, pero si el cilindro está cerrado por un pistón que mueve libremente, sobre el cual aplicamos una presión externa constante, el gas (si está en equilibrio) está obligado a mantener la misma presión. En general, llamaremos *restricciones* a las condiciones impuestas sobre el sistema que obligan que una o más de sus variables tomen valores definidos. Consideraremos por ahora un sistema totalmente aislado. Entonces E , V y N son fijos y determinan por completo el *macroestado de equilibrio* del sistema. Para un macroestado que *no* sea de equilibrio hay que especificar *otros parámetros macroscópicos*. Por ejemplo, si nuestro sistema es un gas, hay que especificar (entre otras cosas) la densidad de partículas en todo punto y en todo instante. O, si queremos ser más realistas, tendremos que especificar la densidad de partículas promediada sobre elementos de volumen finitos e intervalos de tiempo finitos, según sean las resoluciones espacial y temporal de nuestras medidas. En el equilibrio estas variables adicionales tienen valores definidos: por ejemplo la densidad de partículas de un gas es N/V . Indicaremos con α al conjunto de estas variables adicionales (que pueden ser muchas) de modo que un macroestado se especifica dando (E, V, N, α) . Se debe notar que para los estados de no equilibrio, nuestra especificación depende del cuán exactas sean nuestras observaciones.

Microestados

La descripción completa de un microestado es muy complicada, pues en ella interviene un número de parámetros del orden de N (para un mol $N = N_0 \approx 6 \times 10^{23}$). Afortunadamente, para la discusión del equilibrio no hace falta un conocimiento detallado de los microestados, *basta con saber cuántos microestado corresponden a cada macroestado*. La idea básica es pues simple, pero es necesario recurrir a un artificio. Consideremos por ejemplo un gas en una caja de volumen V , completamente aislado. Claramente, hay un número enorme de maneras de asignar las posiciones $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N$ y las cantidades de movimiento $\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N$ de las moléculas de modo que correspondan a un dado macroestado (por ejemplo, el estado de equilibrio con energía E). Además, cada posición puede tomar una infinidad continua de valores (todos los puntos dentro

de V), y lo mismo ocurre con las cantidades de movimiento. En una descripción clásica, los diferentes microestados forman un continuo no numerable, lo cual plantea una dificultad.

Se puede eludir la dificultad, si recordamos que ninguna medición tiene precisión matemática absoluta: toda medida de la posición de una molécula tiene un margen de incerteza δr y toda medida de la cantidad de movimiento tiene una incerteza δp (que dependen de la resolución de nuestros instrumentos). Por lo tanto, los valores de r_1, r_2, \dots, r_N y p_1, p_2, \dots, p_N que se pueden observar forman en realidad un conjunto discreto, y entonces los microestados también forman un conjunto discreto y los podemos contar. Sin embargo, esta forma de “contarlos” contiene un elemento de arbitrariedad. El problema de contar los microestados se aclara si adoptamos el punto de vista de la Mecánica Cuántica. De acuerdo con la Mecánica Cuántica, los microestados no forman un conjunto continuo, sino discreto. En consecuencia existe un número entero de microestados y éstos se pueden contar sin incurrir en arbitrariedad.

En vista de lo anterior, haremos la suposición que en general *todo macroestado de un sistema comprende un número perfectamente definido de microestados*.

Peso estadístico de un macroestado

Dejando por ahora de lado el problema de cómo proceder para contar los microestados, supongamos que lo sabemos hacer. Indicaremos entonces con $\Omega(E, V, N, \alpha)$ el número de microestados que corresponden al macroestado especificado por (E, V, N, α) , y cuya energía está comprendida en el pequeño intervalo entre E y $E + \delta E$. El número $\Omega(E, V, N, \alpha)$ se llama *peso estadístico* del macroestado (a veces se lo llama también “probabilidad termodinámica” pero no es un buen nombre, pues Ω no es una probabilidad en el sentido ordinario del término). Del mismo modo, indicaremos con $\Omega(E, V, N)$ el peso estadístico del estado de equilibrio.

Equilibrio de un sistema aislado

Queremos ahora encontrar la condición de equilibrio de nuestro sistema. El estado de equilibrio está completamente determinado, como se dijo, por (E, V, N) ; para los macroestados fuera del equilibrio hay que especificar también las variables adicionales α . A cada elección de α le corresponde un peso estadístico $\Omega(E, V, N, \alpha)$. Ahora bien, debido a la agitación térmica y a las interacciones entre las moléculas, el microestado del sistema cambia continuamente. De resultas de esto, con el correr del tiempo el sistema pasa por todos los microestados compatibles con los valores fijos de E, V y N .

Vamos a introducir ahora el postulado de las probabilidades iguales *a priori*:

Todos los microestados compatibles con las restricciones impuestas al sistema son igualmente probables.

Este postulado tiene como consecuencia inmediata que la probabilidad de encontrar al sistema en el macroestado especificado por (E, V, N, α) es proporcional a $\Omega(E, V, N, \alpha)$. El estado de equilibrio del sistema corresponde a un valor particular de α . Introducimos ahora un segundo postulado:

El equilibrio corresponde al valor de α para el cual $\Omega(E, V, N, \alpha)$ alcanza su valor máximo, con (E, V, N) fijos.

Este postulado implica que el estado de equilibrio es el estado de probabilidad máxima. Su justificación es que el peso estadístico del estado de equilibrio de un sistema macroscópico (que tiene

un número muy grande de partículas), es enormemente mayor que el de los macroestados que difieren apreciablemente de él. Puesto que el lapso durante el cual el sistema permanece en cada macroestado es proporcional al peso estadístico del mismo, es evidente que si se lo observa durante cierto tiempo, en el cual pasa de un microestado a otro, se lo encontrará casi siempre en el estado de máximo peso estadístico (salvo fluctuaciones que, como veremos, son casi insignificantes). También resulta claro que si se prepara especialmente al sistema para que esté en un estado fuera del equilibrio (como en el ejemplo que dimos al comienzo de este Capítulo), tenderá rápidamente al equilibrio. Incluso fluctuaciones muy pequeñas respecto del equilibrio serán muy poco frecuentes. En la práctica *nunca* se observan desviaciones sustanciales desde el equilibrio, salvo que se perturbe al sistema desde el exterior.

Estas afirmaciones parecen razonables, pero no las hemos probado, y su justificación consiste en el éxito de la teoría que se desarrolla a partir de los postulados anteriores.

Definición de la entropía de un sistema aislado

El hecho que el estado de equilibrio de un sistema aislado es aquél de máximo peso estadístico sugiere que debe existir una relación entre Ω y la entropía. En efecto, en Mecánica Estadística se *define* la entropía mediante la ecuación

$$S(E, V, N, \alpha) = k \ln \Omega(E, V, N, \alpha) \quad (16.1)$$

donde k es la constante de Boltzmann³. Veremos ahora que la entropía que acabamos de definir con la (16.1) coincide con la que introdujimos en el Capítulo 5 basándonos en consideraciones puramente termodinámicas.

Con base en la (16.1) podemos traducir nuestros enunciados acerca de Ω en enunciados acerca de la entropía:

Durante los procesos reales de un sistema aislado la entropía siempre crece. En el estado de equilibrio, la entropía alcanza su valor máximo.

Este enunciado es la Segunda Ley de la Termodinámica, que ahora aparece como una *consecuencia* de los postulados de la Mecánica Estadística. Este enunciado junto con la (16.1) dan la conexión entre el punto de vista microscópico de la Mecánica Estadística y la Termodinámica clásica que desarrollamos en los capítulos precedentes.

El postulado de equilibrio que introdujimos en este Capítulo es muy importante. En efecto, como ya vimos en el Capítulo 8, a partir de él se pueden deducir los conceptos de temperatura y presión y sus definiciones matemáticas en términos de la entropía. Repetiremos brevemente esas consideraciones para mostrar la conexión con el concepto de peso estadístico de un macroestado. Con este fin aplicaremos el postulado de equilibrio a un sistema aislado A , que tiene una energía E , ocupa un volumen V y contiene N moléculas. Vamos a suponer que ese sistema está dividido

³ Esta ecuación está grabada en la tumba de Boltzmann. No está demás mencionar aquí que los trabajos de Boltzmann fueron muy criticados en su tiempo, y entendidos mal. Sus conclusiones recién se impusieron cuando los descubrimientos de la Física Atómica que comenzaron a producirse poco antes de 1900 consolidaron la teoría atómica de la materia, y cuando finalmente se reconoció que los fenómenos asociados con las fluctuaciones (como el movimiento Browniano) sólo se pueden explicar por medio de la Mecánica Estadística.

en dos subsistemas, que llamaremos 1 y 2 (ver la Fig. 16.2). El límite que separa los dos subsistemas tiene características que por ahora no especificamos. Tendremos entonces que

$$E_1 + E_2 = E \quad , \quad V_1 + V_2 = V \quad , \quad N_1 + N_2 = N \quad (16.2)$$

donde E , V y N son fijos. Supongamos que esta división de la energía, el volumen y la cantidad de materia entre 1 y 2 *no* corresponde al equilibrio. Para cada división (16.2) de E , V y N entre los dos subsistemas, de acuerdo con la ec. (16.2) tendremos que

$$\Omega(E, V, N, V_1, N_1) = \Omega_1(E_1, V_1, N_1) \Omega_2(E_2, V_2, N_2) \quad (16.3)$$

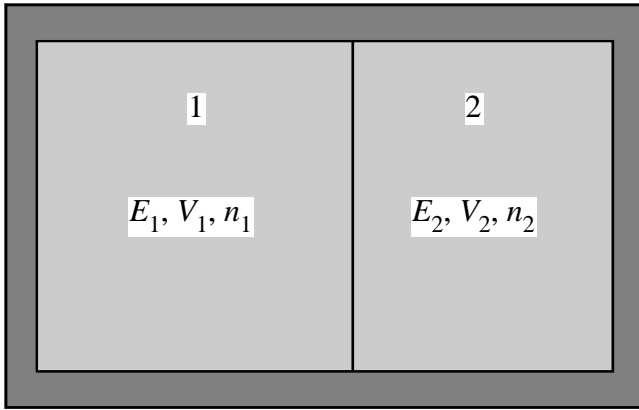


Fig. 16.2. Sistema aislado dividido en dos subsistemas 1 y 2.

E_2, V_2, N_2 , y hemos tomado como variables independientes a E_1, V_1, N_1 , que corresponden a las cantidades que antes llamamos α .

Usando la definición (16.1) de entropía, podemos escribir que la entropía del sistema A es la suma de las entropías de los subsistemas 1 y 2:

$$S(E, V, N, E_1, V_1, N_1) = S_1(E_1, V_1, N_1) + S_2(E_2, V_2, N_2) \quad (16.4)$$

donde S_1 , S_2 y S son las entropías de los subsistemas 1 y 2 y del sistema combinado, respectivamente. Vemos entonces que con nuestra definición (16.1) la entropía es una propiedad aditiva. Esa es la razón por la cual es preferible trabajar con la entropía en lugar del peso estadístico.

Con la definición (16.1) de entropía, el problema del equilibrio de un sistema aislado es idéntico al que ya estudiamos en el Capítulo 8. Por lo tanto no vamos a repetir ese análisis, sólo recordaremos que tomando la entropía como la magnitud fundamental, podemos definir la temperatura absoluta T , la presión p y el potencial químico μ de un sistema en equilibrio por medio de

$$\frac{1}{T} \equiv \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V, N} \quad , \quad p \equiv T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E, N} \quad , \quad \mu \equiv -T \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E, V} \quad (16.5)$$

En consecuencia podemos *identificar* la entropía, definida por la (16.1) en términos de las propiedades microscópicas del sistema, con la función de estado que definimos en el Capítulo 5 en base a argumentos puramente termodinámicos, es decir macroscópicos.

El equilibrio de un sistema en un baño calorífico y la distribución de Boltzmann

Consideremos ahora el mismo sistema A de antes, pero ahora supondremos que está sumergido en un baño calorífico B a la temperatura T (Fig. 16.3). Igual que antes consideraremos un sistema compuesto aislado C , pero ahora supondremos que los subsistemas, es decir A y B , son de tamaño muy diferente. Habrá transferencia de energía entre A y B , pero debido a su gran tamaño, la temperatura del baño calorífico se mantiene constante. Por lo tanto la temperatura de A , cuando está en equilibrio térmico con el baño calorífico, es también T , pero su energía no está fija. Queremos averiguar en qué sentido se puede atribuir un valor a esa energía.

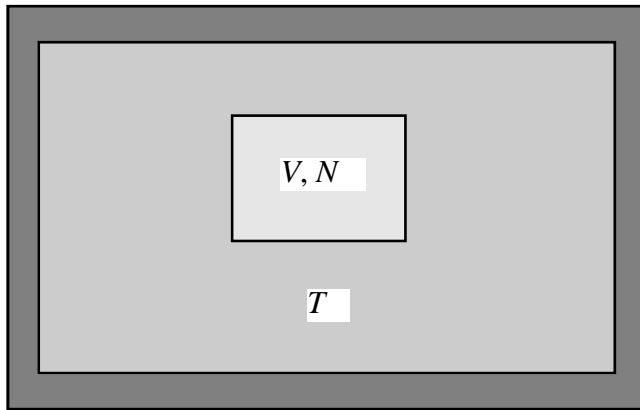


Fig. 16.3. Sistema de N partículas y volumen V fijo en un baño calorífico a la temperatura T .

El sistema combinado C está totalmente aislado, y suponemos que el volumen y el número de partículas de A están fijos. Por lo tanto el macroestado de equilibrio del sistema A está especificado por T , V y N .

El sistema A tiene un conjunto discreto de microestados que llamaremos $1, 2, \dots, r, \dots$ y cuyas energías⁴ son $E_1, E_2, \dots, E_r, \dots$. En general la energía por sí misma no basta para determinar un único microestado: muchos microestados pueden tener la misma energía y diferir en algunas otras características. Por lo tanto un dado valor de la energía aparece repetidamente en la sucesión, que ordenaremos de modo que

$$E_1 \leq E_2 \leq \dots \leq E_r \leq \dots \quad (16.6)$$

Vamos a elegir ahora un δE que sea menor que el espaciado mínimo de los niveles de energía (16.6), de modo que en un intervalo dado δE haya cuanto mucho *un* nivel de energía (que sin embargo corresponde a varios microestados diferentes del sistema).

El sistema más el baño calorífico equivale al sistema compuesto de la Fig. 16.2 si identificamos A con el subsistema 1 y B con el subsistema 2. Este sistema combinado tiene una energía constante E_0 , porque está aislado. Por lo tanto podemos usar los resultados anteriores. En particular, la probabilidad P_r de encontrar A en el macroestado r con energía E_r es proporcional al número de estados del baño calorífico compatibles con E_r . Estos estados del baño calorífico deben tener una energía en el intervalo entre $E_0 - E_r$ y $E_0 - E_r + \delta E$. Sea $\Omega_B(E_0 - E_r)$ el número de tales estados; entonces, omitiendo los argumentos V y N que se mantienen constantes, se tiene

$$P_r = \text{cte.} \times \Omega_B(E_0 - E_r) \quad (16.7)$$

La probabilidad correctamente normalizada es

⁴ Estas energías dependen de V y de N y se deberían obtener resolviendo la ecuación de Schrödinger para el sistema de N partículas. En la práctica puede ser imposible escribir expresiones explícitas para las $E_r(V, N)$, pero ese no es un obstáculo conceptual que nos impida desarrollar nuestros argumentos.

$$P_r = \frac{\Omega_B(E_0 - E_r)}{\sum_j \Omega_B(E_0 - E_j)} \quad (16.8)$$

donde la suma que figura en el numerador se efectúa sobre todos los microestados del sistema. Usando la definición (16.1) de entropía, podemos escribir la (16.7) en la forma

$$P_r = \text{cte.} \times \exp[S_B(E_0 - E_r)/k] \quad (16.9)$$

Hasta aquí nuestras fórmulas tienen validez general. Ahora usaremos la hipótesis que el subsistema B es un baño calorífico, esto es, que su energía promedio es muy grande comparada con la del sistema, de modo que $E_r \ll E_0$. Desde ya esta desigualdad *no* se puede cumplir para *todos* los estados posibles r de A , pero seguramente se cumple para todos aquellos que tienen una probabilidad razonable de ocurrir y en particular, para el sistema en contacto con el baño calorífico, para los estados cerca del equilibrio térmico.

Desarrollamos ahora $S_B(E_0 - E_r)$ en serie de Taylor

$$\frac{1}{k} S_B(E_0 - E_r) = \frac{1}{k} S_B(E_0) - \frac{E_r}{k} \frac{\partial S_B(E_0)}{\partial E_0} + \frac{E_r^2}{2k} \frac{\partial^2 S_B(E_0)}{\partial E_0^2} + \dots \quad (16.10)$$

donde las derivadas parciales se toman a V y N constantes. Por la (16.5) tenemos

$$\frac{\partial S_B(E_0)}{\partial E_0} = \frac{1}{T} \quad (16.11)$$

El tercer término de la serie (16.10) depende de la variación de temperatura del baño calorífico debido al intercambio de calor con el sistema. Por definición de baño calorífico ese término es despreciable. Conservando entonces hasta el término lineal en E_r en la (16.10) resulta

$$\frac{1}{k} S_B(E_0 - E_r) = \frac{1}{k} S_B(E_0) - \beta E_r \quad (16.12)$$

donde introdujimos el *parámetro de temperatura*

$$\beta \equiv \frac{1}{kT} \quad (16.13)$$

Usando (16.12) y (16.13) podemos escribir la (16.9) en la forma

$$P_r = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_r} \quad (16.14)$$

donde la constante de normalización Z está dada por

$$Z = \sum_r e^{-\beta E_r} \quad (16.15)$$

para asegurar la correcta normalización de las probabilidades. La ec. (16.14), nuestro resultado final, es la famosa *distribución de Boltzmann*, que expresa la *probabilidad que un sistema que*

está en un baño calorífico a la temperatura T se encuentre en un estado particular. Esta probabilidad depende de la energía del estado. La *única* propiedad del baño calorífico del cual depende es su *temperatura*. La cantidad Z definida por la (16.15) es la *función de partición* del sistema y cumple un rol fundamental en la descripción de sistemas a temperatura fija.

La (16.15) es una suma sobre todos los microestados del sistema, pero las energías de esos microestados no son todas diferentes. Si $g(E_r)$ es el número de microestados que tienen la energía E_r , podemos agrupar los términos que corresponden a E_r y escribir la (16.15) como

$$Z = \sum_r g(E_r) e^{-\beta E_r} \quad (16.16)$$

donde aquí la suma es sobre todas las energías *diferentes* E_r . Entonces la probabilidad de que el sistema se encuentre en el macroestado de energía E_r está dada por

$$P(E_r) = \frac{1}{Z} g(E_r) e^{-\beta E_r} \quad (16.17)$$

puesto que hay $g(E_r)$ microestados diferentes que tienen esa energía y cada uno de ellos tiene la misma probabilidad (16.14) de ocurrir.

A partir de la distribución de Boltzmann podemos calcular de inmediato el valor medio de la energía del sistema en su baño calorífico. De (16.14) y (16.15) se obtiene:

$$\bar{E} \equiv \sum_r P_r E_r = - \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \quad (16.18)$$

La derivada parcial indica aquí que los niveles de energía E_r se mantienen constantes, pues no dependen de la temperatura, sino solamente de la estructura microscópica del sistema. Por lo tanto dependen solamente de los *parámetros externos* que determinan la estructura del sistema, como por ejemplo el volumen, el campo magnético, etc., según el caso. Estas son las variables que se mantienen fijas en la (16.18). Para que la discusión no sea demasiado abstracta, en adelante vamos a suponer que el volumen es el parámetro externo variable.

La energía dada por la (16.18) es la energía *media* del sistema. Debido a la presencia del baño calorífico el valor instantáneo de la energía fluctúa alrededor de ese valor medio. Nos interesa ahora estimar la magnitud de esas fluctuaciones. Esa magnitud se mide por la *desviación standard* (también llamada *desviación cuadrática media*) ΔE . Si definimos el valor medio $\overline{f(E)}$ de la cantidad $f(E_r)$ respecto de la distribución de probabilidad P_r como

$$\overline{f(E)} \equiv \sum_r P_r f(E_r) \quad (16.19)$$

la desviación standard ΔE se define por medio de

$$(\Delta E)^2 \equiv \overline{(E - \bar{E})^2} = \overline{E^2} - \bar{E}^2 \quad (16.20)$$

Derivando $\ln Z$ dos veces respecto de β y usando las ecs. (16.18), (16.14) y (16.15) resulta

$$(\Delta E)^2 = \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} = - \frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} = - \frac{dT}{d\beta} \frac{\partial E}{\partial T} = kT^2 C \quad (16.21)$$

donde $C \equiv \partial E / \partial T$ es la *capacidad calorífica del sistema a parámetros externos constantes* (es decir, a volumen constante).

La fluctuación relativa, es decir la razón $\Delta E / \bar{E}$, es entonces:

$$\frac{\Delta E}{\bar{E}} = \frac{\sqrt{kT^2 C}}{\bar{E}} \quad (16.22)$$

Ahora bien, tanto C como \bar{E} son magnitudes *extensivas* y por lo tanto proporcionales a N , mientras que kT^2 no depende de N . Por lo tanto

$$\frac{\Delta E}{\bar{E}} \propto \frac{1}{\sqrt{N}} \quad (16.23)$$

Vemos así que la fluctuación relativa de la energía de un sistema en un baño calorífico es *tanto menor cuanto mayor es el tamaño del sistema*. Para un sistema macroscópico, donde $N \approx 10^{23}$ resulta $\Delta E / \bar{E} \approx 10^{-11}$. Por lo tanto, *las fluctuaciones son extremadamente pequeñas y a los fines prácticos la energía de un cuerpo de tamaño macroscópico está bien determinada*.

El resultado (16.23) es muy importante y general, pues estimaciones semejantes se obtienen para las fluctuaciones relativas de otras magnitudes. Es la justificación de porqué la mecánica estadística puede hacer afirmaciones cuantitativas definidas acerca de sistemas macroscópicos.

Existen sin embargo situaciones especiales donde pueden ocurrir grandes fluctuaciones relativas en sistemas macroscópicos. Un caso es el de un líquido en equilibrio con su vapor saturado. Supongamos que ese sistema se sumerge en un baño calorífico a la temperatura T y se lo mantiene a presión constante, igual a la presión de vapor correspondiente a esa temperatura. En este caso T no determina la energía del sistema: si se transfiere energía del baño al sistema líquido-vapor, o bien se evapora líquido, o se condensa vapor, pero la temperatura del sistema sigue siendo la misma (el sistema se comporta como si $C = \infty$). De esta forma la energía del sistema líquido-vapor puede variar ampliamente entre las situaciones extremas de “sólo líquido presente” y “sólo vapor presente”. Por lo tanto la energía no está bien determinada y tiene grandes fluctuaciones. Al mismo tiempo hay también grandes fluctuaciones del volumen del sistema. Otro ejemplo de grandes fluctuaciones está dado por las que ocurren cerca del punto crítico de una sustancia.

Por lo común $\Delta E / \bar{E}$ es muy pequeña para los sistemas macroscópicos, y esto significa que la distribución de probabilidades (16.17) tiene un máximo muy angosto y puntiagudo en \bar{E} como se muestra (cualitativamente) en la Fig. 16.4. Veamos el porqué de esta característica. Para un sistema macroscópico, la densidad de niveles de energía (número de niveles E_r por unidad de intervalo de energía) es muy grande, de modo que los niveles forman prácticamente un continuo. Resulta pues conveniente introducir una función *densidad de niveles* $f(E)$ de modo que $f(E)dE$ representa la cantidad de *microestados* con energía en el intervalo $(E, E + dE)$. Entonces por la (16.17), la probabilidad que el sistema tenga una energía en ese intervalo es:

$$P(E)dE = \frac{1}{Z} f(E)e^{-\beta E} dE \quad (16.24)$$

La función $f(E)$ de un sistema macroscópico crece muy rápidamente con E . Por ejemplo, para un gas ideal $f(E) \propto E^{3N/2-1}$. Por otra parte el factor de Boltzmann $e^{-\beta E}$ decrece exponencialmente con la energía. El producto de esos dos factores tiene un máximo muy agudo, como se muestra (cualitativamente) en la Fig. 16.4.

Este resultado se puede generalizar. En la mayoría de los casos un sistema macroscópico se comporta del mismo modo, ya sea que se lo considere aislado (con E , V y N fijos) o en un baño calorífico (con T , V , N fijos y energía promedio $\bar{E} = E$). La misma conclusión se obtiene para otras elecciones de las variables independientes, por ejemplo para T , p y N . Es una cuestión de conveniencia cuáles variables se elijan. Del punto de vista teórico es preferible tomar T y V como variables independientes, pues si p se mantiene constante los niveles de energía (que dependen de V) se modifican y eso complica el análisis. En adelante escribiremos E en lugar de \bar{E} , y lo mismo haremos con otras cantidades macroscópicas cuyas fluctuaciones son despreciables.

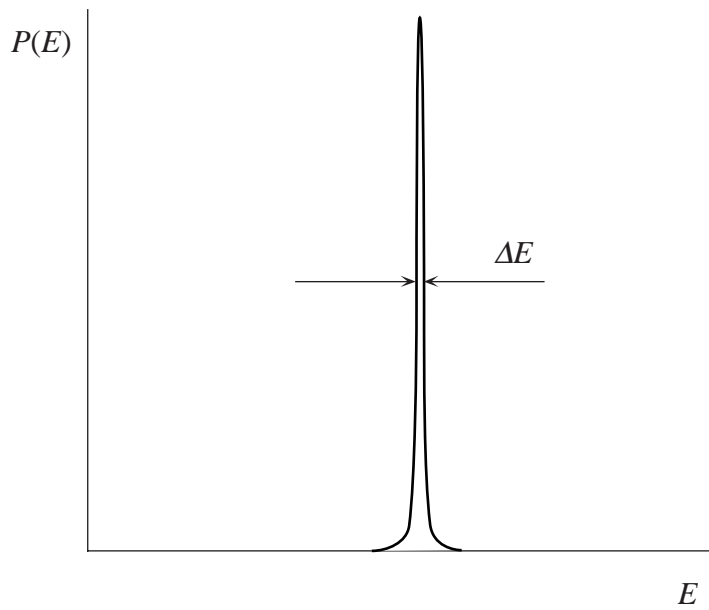


Fig. 16.4. Distribución de energía $P(E)$ para un cuerpo macroscópico. El ancho ΔE del pico es la desviación standard. La figura es cualitativa.

en contacto térmico débil entre sí, cada uno de los cuales tiene N , V y T fijos. Se puede pensar entonces que uno cualquiera de ellos es “el sistema” y que el “baño térmico” es el conjunto de los restantes. Se puede hacer tender n al infinito, y así deshacerse de fluctuaciones indeseables. Los resultados son equivalentes a los que ya obtuvimos. La colección mental de sistemas idénticos se denomina *ensemble*, en particular, *ensemble canónico* cuando N , V y T están fijos para cada sistema.

Dada la importancia de la distribución de Boltzmann presentaremos otra deducción de la misma, que pone de manifiesto las hipótesis subyacentes. Consideremos un trozo de materia que llamaremos el “sistema”, compuesto de moléculas y cuya temperatura T se mantiene constante mediante algún mecanismo oportuno. Dentro de este sistema elegimos una porción, que llamaremos “subsistema”. Nos preguntamos ahora cuál es la probabilidad que las moléculas del subsistema tengan determinadas posiciones y cantidades de movimiento. Como el sistema está en equilibrio, esta probabilidad no cambia con el tiempo, pese a que las moléculas se mueven aleatoriamente.

Para una sola molécula indicaremos con $P(\mathbf{r}, \mathbf{p})d\mathbf{r}d\mathbf{p}$ la probabilidad que su posición se encuentre en el intervalo $(\mathbf{r}, \mathbf{r} + d\mathbf{r})$ y su cantidad de movimiento esté en el intervalo $(\mathbf{p}, \mathbf{p} + d\mathbf{p})$. Para varias moléculas, indicaremos con $P(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1; \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2; \dots; \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_N)d\mathbf{r}_1d\mathbf{p}_1d\mathbf{r}_2d\mathbf{p}_2 \dots d\mathbf{r}_Nd\mathbf{p}_N$ la probabilidad que la primera molécula se encuentre en el intervalo $(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1 + d\mathbf{r}_1; \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_1 + d\mathbf{p}_1)$ y al mismo tiempo la segunda molécula esté en el intervalo $(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_2 + d\mathbf{r}_2; \mathbf{p}_2, \mathbf{p}_2 + d\mathbf{p}_2)$ y así siguiendo

Claramente, las consideraciones que nos permitieron deducir la distribución de Boltzmann se pueden aplicar a *cualquier* sistema que es parte de otro mucho mayor, que cumple el rol de baño calorífico. En particular se pueden aplicar a una única molécula: en tal caso, el resto del medio actúa como baño calorífico para esa particular molécula, cuya energía, como es obvio, fluctúa fuertemente. En general las fluctuaciones relativas de un sistema formado por pocas moléculas o por una única molécula son grandes.

Al estudiar un sistema macroscópico se puede tomar un punto de vista diferente, que consiste en construir mentalmente una colección de un número n muy grande de sistemas idénticos,

para las demás. Se podría pensar que la función $P(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1; \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2; \dots; \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_N)$ es muy complicada, pero como estamos considerando un sistema en equilibrio se obtiene una expresión simple.

Como el subsistema intercambia continuamente energía con el sistema debido a las interacciones moleculares, es natural suponer que P debe ser función de la energía E del subsistema y de la temperatura del sistema (considerado como un todo). No hay otras cantidades mecánicas simples que puedan ser relevantes. Por otra parte, la probabilidad es una magnitud sin dimensiones, luego debe ser función de una combinación adimensional de E y $\beta = 1/kT$. En consecuencia, $P = P(\beta E)$. Esta es una expresión sencilla, pero debemos recordar que E depende de todas las posiciones y cantidades de movimiento.

Para encontrar la forma de la función $P(\beta E)$, consideremos dos sistemas independientes 1 y 2, ambos a la misma temperatura T (por ejemplo, dos cavidades que contienen gas dentro de un mismo bloque de metal mantenido a la temperatura T). La probabilidad que el sistema 1 se encuentre en un determinado microestado es $P(\beta E_1)$, y la probabilidad que el sistema 2 esté en otro microestado dado es $P(\beta E_2)$. Si ahora consideramos los dos sistemas juntos, la probabilidad de encontrar ambos sistemas en los microestados dados debe ser

$$P(\beta(E_1 + E_2)) \quad (16.25)$$

ya que la energía del conjunto es la suma de las energías de sus partes. Pero como los sistemas son *independientes*, se debe cumplir que

$$P(\beta(E_1 + E_2)) = P(\beta E_1)P(\beta E_2) \quad (16.26)$$

Veremos que la (16.26) permite determinar la forma de la función P . En efecto, si ponemos $x_1 = \beta E_1$, $x_2 = \beta E_2$, la (16.26) se escribe

$$P(x_1 + x_2) = P(x_1)P(x_2) \quad (16.27)$$

Derivamos ahora la (16.27) primero respecto de x_1 y luego respecto de x_2 :

$$P'(x_1 + x_2) = P'(x_1)P(x_2) \quad , \quad P'(x_1 + x_2) = P(x_1)P'(x_2) \quad (16.28)$$

De las (16.28) se desprende que

$$\frac{P'(x_1)}{P(x_1)} = \frac{P'(x_2)}{P(x_2)} = B \quad (16.29)$$

donde B no depende ni de x_1 ni de x_2 . La solución de la (16.29) es:

$$P(\beta E) = \text{cte.} \times e^{B\beta E} \quad (16.30)$$

donde la constante de integración podría depender de la temperatura. Sin pérdida de generalidad podemos suponer $B = \pm 1$, pues cualquier otro factor numérico se puede absorber en la constante k . Tenemos que descartar $B = +1$, pues es absurdo que $P(\beta E)$ crezca exponencialmente con E . Por consiguiente debe ser $B = -1$, de modo que finalmente resulta la distribución de Boltzmann

$$P(\beta E) \propto e^{-\beta E} \quad (16.31)$$

El valor de la constante se determina normalizando la probabilidad, como antes.

Esta discusión muestra que la ley de Boltzmann depende básicamente de dos hipótesis: (a) la aditividad de la energía de sistemas independientes, y (b) que las probabilidades son multiplicativas, esto es que para todo i, j la probabilidad de encontrar la molécula i en el intervalo $(r_i, r_i + dr_i; p_i, p_i + dp_i)$ es independiente de la probabilidad de encontrar la molécula j en el intervalo $(r_j, r_j + dr_j; p_j, p_j + dp_j)$. Por lo demás, el argumento es completamente general y por lo tanto la ley de Boltzmann se puede aplicar a cualquier sistema que esté en equilibrio térmico.

Definición general de la entropía

Anteriormente definimos la entropía de un sistema aislado. Ahora daremos una definición general, y la aplicaremos al caso de un sistema en un baño calorífico.

Sea un sistema macroscópico cuyos microestados denominamos $1, 2, \dots, r, \dots$, y sea P_r la probabilidad de que el sistema se encuentre en el estado r . No hemos especificado por ahora restricciones sobre el sistema, y por consiguiente no conocemos los valores de las probabilidades P_r , salvo la condición de normalización

$$\sum_r P_r = 1 \quad (16.32)$$

Se puede demostrar entonces que la entropía del sistema está dada, con bastante generalidad, por

$$S = -k \sum_r P_r \ln P_r \quad (16.33)$$

Para deducir la (16.33) imaginemos un número muy grande, q , de réplicas *idénticas* de nuestro sistema, cada una de las cuales tiene la misma distribución de probabilidades P_r de estar en el microestado r ($r = 1, 2, \dots$). Es obvio que para q suficientemente grande, el número de sistemas del conjunto que están en el estado r viene dado por

$$q_r = q P_r \quad (16.34)$$

Consideremos el peso estadístico Ω_q del conjunto de esas réplicas cuando q_1 de ellas están en el estado 1, q_2 están en el estado 2, etc.. Claramente Ω_q es el número de maneras de obtener esa particular distribución, o sea

$$\Omega_q = \frac{q!}{q_1! q_2! \dots q_r! \dots} \quad (16.35)$$

De la definición de Boltzmann (16.1) de la entropía se deduce entonces que la entropía del conjunto está dada por

$$S_q = k \ln \Omega_q = k \ln \frac{q!}{q_1! q_2! \dots q_r! \dots} = k \left[q \ln q - \sum_r q_r \ln q_r \right] \quad (16.36)$$

donde en el último paso empleamos la fórmula de Stirling

$$\ln q! = q \ln q - q \quad (16.37)$$

que podemos usar pues para q suficientemente grande los números q_r también son muy grandes. Si sustituimos la (16.34) en la (16.36) y usamos la normalización (16.32) resulta:

$$S_q = -kq \sum_r P_r \ln P_r \quad (16.38)$$

Puesto que la entropía es extensiva, tenemos que la entropía de un solo sistema es

$$S = \frac{S_q}{q} = -k \sum_r P_r \ln P_r \quad (16.39)$$

que es precisamente el resultado buscado.

Vamos a ver ahora que para un sistema aislado la definición general (16.33) se reduce a la definición original (16.1), de modo que ambas definiciones son consistentes. Para un sistema aislado, con energía entre E y $E + \delta E$ hay $\Omega(E, V, N)$ microestados diferentes con energía E_r en ese intervalo. La probabilidad de encontrar al sistema en uno de esos microestados es entonces $1/\Omega(E, V, N)$, y la probabilidad de encontrar al sistema con energía fuera del intervalo δE es estrictamente nula. Luego hay exactamente $\Omega(E, V, N)$ términos no nulos en la suma de la ec. (16.33), y para cada uno de estos $P_r = 1/\Omega(E, V, N)$, de modo que la (16.33) se reduce a

$$S(E, V, N) = k \ln \Omega(E, V, N) \quad (16.40)$$

que es consistente con la (16.1). En analogía con el ensemble canónico del que hablamos antes, el *ensemble microcanónico* se define como un conjunto de sistemas idénticos que no interactúan, cuya distribución de probabilidades es $P_r = 1/\Omega(E, V, N)$ si $E < E_r < E + \delta E$ y $P_r = 0$ si E se encuentra fuera de dicho intervalo. La análoga definición del *ensemble canónico* es: una colección de sistemas idénticos cuya distribución de probabilidad está dada por la (16.14).

Para obtener la entropía de un sistema en un baño calorífico a temperatura T sustituimos la distribución de Boltzmann (16.14) en la definición general de entropía (16.33) y se obtiene

$$S(T, V, N) = k \ln Z + \bar{E} / T \quad (16.41)$$

En esta ecuación Z y \bar{E} y por lo tanto S son funciones de T , V y N , a diferencia de la entropía de un sistema aislado, que es función de E , V y N . Pero ya vimos que para un sistema macroscópico a temperatura T , las fluctuaciones de la energía son despreciables, es decir, la energía está bien definida y es igual a la energía media \bar{E} . Por lo tanto la entropía de un sistema macroscópico en un baño calorífico también está bien definida y es igual a la entropía de un sistema aislado con energía E igual a la energía media \bar{E} del sistema a la temperatura T :

$$S(T, V, N) = k \ln \Omega(\bar{E}, V, N) \quad (16.42)$$

Al tratar un sistema aislado, las cantidades estadística- y termodinámicamente básicas fueron el peso estadístico $\Omega(E, V, N)$ y la entropía $S(E, V, N)$. Para un sistema en un baño calorífico, la cantidad estadística básica es la función de partición $Z(T, V, N)$ y la magnitud termodinámica correspondiente es la función de Helmholtz, o sea:

$$F(T, V, N) = -kT \ln Z(T, V, N) \quad (16.43)$$

Eliminando Z entre la (16.41) y la (16.43) obtenemos la relación puramente termodinámica

$$F = E - TS \quad (16.44)$$

donde escribimos E en lugar de \bar{E} para la energía bien definida de un sistema macroscópico en un baño calorífico.

La Segunda Ley para los cambios infinitesimales

Queremos calcular ahora la diferencia de entropía entre dos estados de equilibrio de un sistema que difieren infinitesimalmente. Consideramos un fluido y especificamos los dos estados por medio de (β, V) y $(\beta + d\beta, V + dV)$ respectivamente ($\beta = 1/kT$) (puesto que mantenemos constante el número de partículas N , no lo escribiremos explícitamente).

Usando la (16.18) podemos escribir la expresión para la variación de energía (como estamos considerando un sistema macroscópico vamos a identificar la energía con la energía media):

$$dE = \sum_r P_r dE_r + \sum_r E_r dP_r \quad (16.45)$$

Dada nuestra elección de variables independientes, tanto E como dE dependen de β y V . Vamos a aclarar de que forma surgen estas dependencias. Ya dijimos antes que los niveles de energía E_r no dependen de β sino de los parámetros externos, en este caso del volumen: $E_r = E_r(V)$. Por otra parte por la (16.14) las probabilidades P_r dependen de β y *también* del volumen, a través de las E_r .

Ahora vamos a eliminar las P_r de la (16.45) para escribir dicha ecuación en términos de cantidades puramente termodinámicas, es decir macroscópicas.

Consideremos el término $\sum E_r dP_r$. De la (16.14) tenemos

$$E_r = -\frac{1}{\beta}(\ln Z + \ln P_r) \quad (16.46)$$

Entonces

$$\sum_r E_r dP_r = -\sum_r \frac{1}{\beta}(\ln Z + \ln P_r) dP_r = -\frac{1}{\beta} \sum_r \ln P_r dP_r \quad (16.47)$$

puesto que $\sum dP_r = 0$. De la definición general de entropía (16.33) resulta

$$dS = -k \sum_r d(P_r \ln P_r) = -k \sum_r dP_r \ln P_r \quad (16.48)$$

Si comparamos la (16.47) con la (16.48) obtenemos nuestro *primer resultado*:

$$\sum_r E_r dP_r = TdS \quad (16.49)$$

Luego la segunda parte del cambio de energía (16.45), debido al cambio de la distribución de probabilidad de los diferentes niveles E_r , se relaciona con la variación de entropía del sistema.

Veamos ahora el término $\sum P_r dE_r$. Lo podemos escribir en la forma

$$\sum_r P_r dE_r = \sum_r P_r \frac{dE_r}{dV} dV \quad (16.50)$$

Ahora bien, si el sistema está en el estado r , y si permanece en ese estado todo el tiempo, entonces un cambio de volumen de V a $V + dV$ produce un cambio de energía

$$dE_r = \frac{dE_r}{dV} dV = -p_r dV \quad (16.51)$$

Este es el trabajo realizado sobre el sistema en el estado r para producir el cambio de volumen, y define la presión p_r del sistema en el estado r . Supongamos ahora que no tenemos la certeza de que el sistema está en el estado r sino que tenemos una distribución de probabilidades P_r (como ocurre si el sistema está en un baño calorífico); entonces la presión p está dada por el correspondiente promedio:

$$p = \sum_r P_r p_r = \sum_r P_r \left(-\frac{dE_r}{dV} \right) \quad (16.52)$$

y la (16.50) queda

$$\sum_r P_r dE_r = -p dV \quad (16.53)$$

Este es el *segundo resultado*. Pero debemos tener cuidado antes de afirmar que la magnitud que definimos mediante la (16.52) es efectivamente la presión. En nuestra deducción está implícita la suposición que el *único* efecto de cambiar el volumen es un cambio de los niveles de energía. En general esto no es cierto, pues en Mecánica Cuántica se demuestra que toda perturbación del sistema (como cambiar su volumen) induce *transiciones* entre los diferentes niveles de energía. Por lo tanto, incluso si tenemos la certeza de que partimos con el sistema en el estado r , podría no quedar en ese estado a medida que cambia el volumen. En ese caso la (16.53) no representaría el trabajo efectuado al cambiar el volumen del sistema. Sin embargo, se puede mostrar que la tasa de transiciones se vuelve despreciable *siempre y cuando la variación de la perturbación* (en este caso la variación del volumen) *sea suficientemente lenta*. Es decir, la tasa de transición se anula cuando la perturbación varía con infinita lentitud (este resultado se denomina *principio de Ehrenfest*). En otras palabras, el cambio de volumen debe ser *cuasiestático*. Pero ésta es justamente la forma como definimos en Termodinámica la presión y el trabajo asociado con ella. Luego la (16.52) define la presión del sistema y la (16.53) es el trabajo asociado a una variación reversible de su volumen. Podemos observar que análogamente a la (16.18) (donde ahora tenemos que calcular la derivada parcial a V constante), la presión (16.52) se puede escribir como

$$p = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_\beta \quad (16.54)$$

Este resultado se deduce directamente, derivando la (16.15).

Finalmente, si sustituimos las (16.49) y (16.53) en la (16.45) obtenemos la relación termodinámica fundamental

$$dE = TdS - pdV \quad (16.55)$$

A partir de la presente deducción vemos que la (16.55) vale en general para estados de equilibrio infinitesimalmente próximos.

El equilibrio de un sistema con número variable de partículas en un baño calorífico

Hasta aquí hemos desarrollado dos puntos de vista para la Mecánica Estadística y ahora presentaremos un tercero. Primero consideramos un sistema aislado (Fig. 16.2) en el cual la energía E , el volumen V y el número de partículas N son fijos. La descripción estadística de este sistema se hace en base al peso estadístico $\Omega(E, V, N)$, lo cual conduce a la descripción termodinámica en términos de la entropía, definida por

$$S(E, V, N) = k \ln \Omega(E, V, N) \quad (16.56)$$

El segundo punto de vista parte de considerar un sistema en el cual T , V y N son fijos, esto es, el sistema está en contacto con un baño calorífico a la temperatura T (Fig. 16.3). En este caso, la descripción estadística se basa en la función de partición $Z(T, V, N)$, y lleva a una descripción termodinámica en términos de la energía libre de Helmholtz, pues de la (16.41) resulta

$$F(T, V, N) = -kT \ln Z(T, V, N) \quad (16.57)$$

En este caso la energía no es constante sino que fluctúa, pero para un sistema macroscópico esas fluctuaciones son en general muy pequeñas en términos relativos. Por lo tanto a los fines prácticos la energía tiene un valor bien definido, y al considerar las propiedades del sistema no tiene importancia si se lo considera a energía fija (aislado) o a temperatura fija (en un baño calorífico). Existen situaciones concretas, sin embargo, en las cuales estos puntos de vista resultan poco

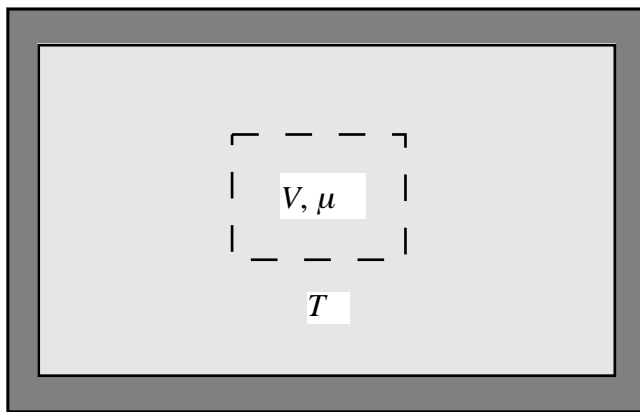


Fig. 16.5. Sistema de volumen V fijo en un baño calorífico/depósito de partículas a la temperatura T .

convenientes a los fines prácticos, dado que puede ser difícil el cálculo de los pesos estadísticos o de la función de partición para N fijo. Para estos casos, y también en aquellos en que N es variable, como ocurre para sistemas en los que tienen lugar reacciones químicas, resulta útil un tercer enfoque, que vamos a considerar ahora. Este punto de vista se obtiene considerando un sistema de volumen fijo en un baño calorífico a la temperatura T , pero ahora el baño calorífico actúa también como un *reservorio* (o depósito) de partículas, que puede intercambiar con el sistema. Se puede

imaginar, por ejemplo, que tenemos una gran extensión de un fluido, y que dentro de la misma consideramos una cierta porción, limitada por una superficie ideal fija. Esa porción constituye nuestro sistema, y el resto del fluido es al mismo tiempo el baño térmico y el reservorio de partículas. Por lo tanto, el contorno del sistema permite tanto la transferencia de energía como de partículas con el baño térmico/reservorio. En esta situación tanto la energía como el número de partículas del sistema fluctúan, pero en general esas fluctuaciones serán despreciables para un

sistema macroscópico. Por ejemplo, para un gas en equilibrio la *densidad media* dentro de un volumen de dimensiones macroscópicas está bien definida.

Veremos que para describir este sistema (Fig. 16.5) hay que asignar el potencial químico μ , además de T y V , y que las descripciones estadística y termodinámica llevan a dos nuevas cantidades: la *gran función de partición* $Z(T, V, \mu)$ y el *gran potencial* $U(T, V, \mu)$, relacionadas por

$$U(T, V, \mu) = -kTZ(T, V, \mu) \quad (16.58)$$

Este planteo es conveniente en muchas aplicaciones, como se verá oportunamente. Para desarrollar la correspondiente teoría vamos a generalizar el método que usamos para estudiar un sistema en un baño calorífico. La diferencia es que ahora además de haber intercambio de energía también hay intercambio de partículas. El sistema compuesto está aislado, tiene el volumen V_0 , y la energía E_0 y contiene N_0 partículas. Estas cantidades se dividen entre el sistema y el baño/reservorio. El volumen V del sistema está fijo, pero N puede variar, de modo que

$$N = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (16.59)$$

Para cualquier valor dado de N , el sistema tiene una sucesión de estados, que supondremos están ordenados por energía creciente:

$$E_{N,1} \leq E_{N,2} \leq \dots \leq E_{N,r} \leq \dots \quad (16.60)$$

de modo que $E_{N,r}$ es la energía del r -ésimo estado de N partículas, que por brevedad llamaremos estado N, r . Claramente, si el sistema está en el estado N, r el baño/reservorio tiene la energía $E_0 - E_{N,r}$, contiene $N_0 - N$ partículas y ocupa el volumen $V_0 - V$. El peso estadístico de este estado es pues

$$\Omega_B(E_0 - E_{N,r}, V_0 - V, N_0 - N) \quad (16.61)$$

La probabilidad $P_{N,r}$ de encontrar el sistema en el estado N, r se deduce del postulado de probabilidades iguales a priori y es

$$P_{N,r} = \text{cte.} \times \Omega_B(E_0 - E_{N,r}, V_0 - V, N_0 - N) \quad (16.62)$$

y en términos de la entropía del baño/reservorio como

$$P_{N,r} = \text{cte.} \times e^{S_B(E_0 - E_{N,r}, V_0 - V, N_0 - N)/k} \quad (16.63)$$

Puesto que $E_0 \gg E_{N,r}$, $V_0 \gg V$ y $N_0 \gg N$, podemos escribir

$$S_B(E_0 - E_{N,r}, V_0 - V, N_0 - N) = \left(S_B - \frac{\partial S_B}{\partial V_0} V \right) - \frac{\partial S_B}{\partial E_0} E_{N,r} - \frac{\partial S_B}{\partial N_0} N \quad (16.64)$$

donde $S_B = S(E_0, V_0, N_0)$ y $\partial S_B / \partial V_0 = (\partial S_B / \partial V_0)_{E_0, N_0}$, etc.. Pero

$$\frac{\partial S_B}{\partial E_0} = \frac{1}{T}, \quad \frac{\partial S_B}{\partial N_0} = -\frac{\mu}{T} \quad (16.65)$$

donde T y μ son la temperatura y el potencial químico del baño/reservorio, y en el equilibrio son iguales, respectivamente, a la temperatura y el potencial químico del sistema. Por lo tanto

$$S_B(E_0 - E_{N,r}, V_0 - V, N_0 - N) = \left(S_B - \frac{\partial S_B}{\partial V_0} V \right) - \frac{E_{N,r}}{T} + \frac{\mu N}{T} \quad (16.66)$$

Podemos sustituir esta expresión en la (16.63), y como V se mantiene constante y sólo varían $E_{N,r}$ y N , podemos escribir

$$P_{N,r} = \text{cte.} \times e^{\beta(\mu N - E_{N,r})} \quad (16.67)$$

La distribución de probabilidad correctamente normalizada es entonces

$$P_{N,r} = \frac{e^{\beta(\mu N - E_{N,r})}}{Z} \quad (16.68)$$

donde hemos introducido la *gran función de partición* del sistema

$$Z \equiv Z(T, V, \mu) \equiv \sum_{N,r} e^{\beta(\mu N - E_{N,r})} \quad (16.69)$$

La (16.68) se denomina *distribución de Gibbs*, o *distribución gran canónica* y es el resultado básico a partir del cual se deducen las propiedades estadísticas de un sistema con un número variable de partículas, las cuales se pueden expresar en términos de Z (que es función de T , V y μ , pues ahora el número de partículas no es constante). La gran función de partición desempeña un rol central en esta teoría, del mismo modo que lo hace la función de partición Z para un sistema con un número fijo de partículas en un baño calorífico.

La (16.69) se puede escribir como

$$Z(T, V, \mu) = \sum_N Z(T, V, N) e^{\beta\mu N} \quad (16.70)$$

donde

$$Z(T, V, N) = \sum_r e^{-\beta E_{N,r}} \quad (16.71)$$

es la función de partición ordinaria para N partículas.

Para expresar estos resultados en términos termodinámicos, deduciremos la expresión de la entropía que corresponde a la distribución de Gibbs (16.69). De acuerdo con la ec. (16.33) que da la entropía para una distribución general de probabilidad, tendremos en este caso

$$S = -k \sum_{N,r} P_{N,r} \ln P_{N,r} = -k \sum_{N,r} P_{N,r} (\beta\mu N - \beta E_{N,r} - \ln Z) \quad (16.72)$$

o sea

$$S = \frac{\bar{E}}{T} - \frac{\mu \bar{N}}{T} + k \ln Z \quad (16.73)$$

donde

$$\bar{E} = \sum_{N,r} P_{N,r} E_{N,r} \quad , \quad \bar{N} = \sum_{N,r} P_{N,r} N \quad (16.74)$$

son la *energía media* y el *número medio de partículas* del sistema en el baño/reservorio.

A partir de la (16.73) podemos definir el *gran potencial* como

$$U \equiv U(T, V, \mu) \equiv -kT \ln Z(T, V, \mu) = \bar{E} - TS - \mu \bar{N} \quad (16.75)$$

Comparando esta ecuación con las ecs. (16.43) y (16.44), o sea

$$F \equiv F(T, V, N) \equiv -kT \ln Z(T, V, N) = \bar{E} - TS \quad (16.76)$$

vemos que la (16.75) es la generalización de la (16.76) para el caso de un número variable de partículas, en el cual la función de partición Z se reemplaza por la gran función de partición Z y la energía libre de Helmholtz F por el gran potencial U .

En el segundo miembro de la (16.75) figuran los valores medios de la energía y del número de partículas. Veremos ahora que por lo común las fluctuaciones son despreciables para los sistemas macroscópicos. Por lo tanto para esos sistemas los valores medios se pueden interpretar como los valores reales, bien definidos, de esas cantidades; en consecuencia omitiremos las “—” y entonces la (16.75) representa la definición puramente termodinámica del gran potencial.

Para calcular las fluctuaciones, partiremos de la expresión $U \equiv -kT \ln Z(T, V, \mu)$ y de las (16.68) y (16.69). Entonces

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \mu} \right)_{T,V} = -kT \sum_{N,r} \frac{e^{\beta(\mu N - E_{N,r})}}{Z} \beta N = - \sum_{N,r} P_{N,r} N = -\bar{N} \quad (16.77)$$

Derivando nuevamente esta expresión tenemos

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial \mu^2} \right)_{T,V} = - \left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu} \right)_{T,V} = - \sum_{N,r} \left(\frac{\partial P_{N,r}}{\partial \mu} \right)_{T,V} N \quad (16.78)$$

De la (16.68) tenemos

$$\frac{1}{P_{N,r}} \left(\frac{\partial P_{N,r}}{\partial \mu} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial \ln P_{N,r}}{\partial \mu} \right)_{T,V} = \beta N - \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \mu} \right)_{T,V} = \beta(N - \bar{N}) \quad (16.79)$$

Por lo tanto

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial \mu^2} \right)_{T,V} = - \sum_{N,r} \beta N P_{N,r} (N - \bar{N}) = -\beta(\overline{N^2} - \bar{N}^2) = -\beta(\Delta N)^2 \quad (16.80)$$

donde ΔN es la desviación standard de N . Por consiguiente

$$\frac{\Delta N}{\bar{N}} = \frac{\left[-kT \left(\frac{\partial^2 U}{\partial \mu^2} \right)_{T,V} \right]^{1/2}}{- \left(\frac{\partial U}{\partial \mu} \right)_{T,V}} \quad (16.81)$$

Pero a partir de sus definiciones, sabemos que μ es una variable intensiva y U es extensiva. Entonces resulta

$$\frac{\Delta N}{\bar{N}} \sim \frac{1}{\sqrt{\bar{N}}} \quad (16.82)$$

Para un sistema macroscópico con $N \sim 10^{23}$ resulta $\Delta N / \bar{N} \sim 10^{-11}$, de modo que las fluctuaciones son insignificantes y a los fines prácticos N está bien determinado, de modo semejante a lo que ocurre con la energía de un sistema en un baño calorífico. En el presente caso se vuelve a obtener el mismo resultado para las fluctuaciones de la energía.

Para deducir las consecuencias termodinámicas de la (16.75) usamos la relación de Euler (8.46)

$$G = E - TS + pV = \mu N \quad (16.83)$$

Comparando ambas expresiones vemos que

$$U = -pV \quad (16.84)$$

Diferenciando la (16.75) obtenemos

$$dU = dE - TdS - SdT - \mu dN - Nd\mu \quad (16.85)$$

pero de la relación fundamental

$$dE = TdS - pdV + \mu dN \quad (16.86)$$

resulta

$$dU = -SdT - pdV - Nd\mu \quad (16.87)$$

de donde se deducen las relaciones termodinámicas siguientes (con T , V , μ como variables independientes):

$$S = - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,\mu}, \quad p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T,\mu}, \quad N = - \left(\frac{\partial U}{\partial \mu} \right)_{T,V} \quad (16.88)$$

La Tercera Ley

Para terminar de examinar la relación entre la Mecánica Estadística y los postulados básicos de la Termodinámica clásica, vamos a examinar la Tercera Ley. Si se parte de la Mecánica Estadís-

tica, el valor de la entropía de cualquier sistema está completamente determinado. Si numeramos los niveles de energía de un sistema, *sin repetición*, en la forma

$$E_1 < E_2 < \dots < E_r < \dots \quad (16.89)$$

siendo g_r la degeneración del nivel E_r , entonces la probabilidad que un sistema a la temperatura T se encuentra en el nivel E_r está dada por la (16.17):

$$P(E_r) = \frac{1}{Z} g(E_r) e^{-\beta E_r} \quad (16.90)$$

Si la temperatura es suficientemente baja, de modo que

$$E_2 - E_1 \gg kT \quad (16.91)$$

entonces la (16.90) difiere apreciablemente de cero solamente para $r = 1$. Esto es:

$$P(E_1) \approx 1 \quad , \quad P(E_r) \approx 0 \quad \text{si } r > 1 \quad (16.92)$$

de modo que necesariamente el sistema se encuentra en el nivel de energía más bajo E_1 , que está degenerado g_1 veces. Por lo tanto a temperaturas suficientemente bajas de modo que se cumpla la (16.91), la entropía está dada, a partir de la definición general de Boltzmann (16.1), por

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = k \ln g_1 \quad (16.93)$$

Los teóricos creen que en general el estado fundamental de cualquier sistema no es degenerado, esto es, que $g_1 = 1$. Esta es en realidad una conjetura, pues no se cuenta con una demostración, pero se cumple en todos los casos en que se ha podido determinar explícitamente el estado fundamental. Si la conjetura es correcta, se deduce que la entropía de cualquier sistema se anula en el cero absoluto, esto es

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0 \quad (16.94)$$

Supongamos ahora que dicha conjetura no fuera correcta. No es difícil ver que la entropía de un sistema de N partículas, a una temperatura finita no nula, es del orden de kN con $N \sim 10^{23}$. Pero entonces $k \ln g_1$ es del todo despreciable frente a kN , incluso si se tuviese que $g_1 \sim N$. Por lo tanto, a los efectos prácticos, la (16.94) se cumple siempre. Solo fallaría si se tuviese $g_1 \sim e^N$, lo cual suena a todas luces absurdo.

Debe quedar claro que nuestros argumentos dependen crucialmente de que los niveles de energía sean *discretos*. Por lo tanto es una consecuencia de la Mecánica Cuántica. Si los niveles de energía formaran un continuo, de acuerdo con la física clásica, no se podrían escribir las desigualdades (16.89) y los razonamientos anteriores no se podrían hacer.

Estos resultados son equivalentes a la Tercera Ley, y muestran que la misma es una consecuencia de la Mecánica Estadística cuando la energía del sistema está cuantificada.

17. EL GAS IDEAL CLÁSICO

Comentarios previos

En este Capítulo vamos a mostrar cómo se aplica el formalismo de la Mecánica Estadística, que desarrollamos en el Capítulo 16. Para ello vamos a deducir las propiedades termodinámicas del gas perfecto clásico. Un gas está constituido por moléculas que se mueven casi libremente en el espacio, pues la separación media entre ellas es grande en relación con su tamaño, y puesto que las fuerzas intermoleculares son de corto alcance, las interacciones son débiles. Si la densidad del gas es suficientemente baja y al mismo tiempo la temperatura no es demasiado pequeña, la energía potencial de interacción entre las moléculas se puede despreciar en comparación con su energía cinética de traslación. En el límite en que, además, se pueden despreciar los efectos cuánticos se tiene lo que se denomina un gas *perfecto* o *ideal clásico*.

Es conveniente estudiar la estadística del gas por medio del formalismo del ensemble canónico, que parte de considerar el equilibrio de un sistema en un baño calorífico. Se trata entonces de calcular la función de partición, para lo cual es preciso conocer el número de microestados que corresponden a cada macroestado del gas. Pero antes de poner manos a la obra conviene recordar lo que se dijo al comienzo del Capítulo 16 acerca del peso estadístico de los macroestados, cuya determinación correcta es esencial para aplicar las fórmulas generales de la Mecánica Estadística. Dijimos entonces que al tratar un sistema *clásico* aparece un inconveniente, dado que las variables que describen el movimiento de una molécula (posición, cantidad de movimiento, energía cinética de traslación y otras variables que describen los movimientos internos de la misma) toman valores que forman un *continuo* no numerable. Hay maneras de superar esa dificultad, que fueron empleadas por Maxwell, Boltzmann y Gibbs para deducir la Estadística Clásica, también llamada *Estadística de Maxwell-Boltzmann*. Nosotros, sin embargo, seguiremos otra vía que fue introducida por Planck y que se basa en adoptar el punto de vista de la Mecánica Cuántica. Esta manera de proceder está plenamente justificada pues hoy sabemos lo que en su momento desconocían quienes desarrollaron la Estadística Clásica, esto es, que la forma correcta de describir el movimiento de objetos microscópicos como átomos y moléculas es por medio de la Mecánica Cuántica. Usando la Mecánica Cuántica, además, el problema de contar los microestados se simplifica ya que éstos no forman un continuo sino un conjunto *discreto*. Es posible entonces contarlos sin incurrir en ninguna arbitrariedad. Por lo tanto tal como dijimos en el Capítulo 16, vamos a suponer que todo macroestado del gas comprende un número bien definido de microestados.

De acuerdo con la Mecánica Cuántica toda partícula (como una molécula) se describe por medio de una función de onda $\psi(\xi, t)$. Aquí ξ designa el conjunto de las coordenadas (x, y, z) que dan la posición de la molécula, más las variables asociadas con los grados de libertad de los movimientos internos. Los posibles estados de energía definida ε de la partícula¹ están descriptos por funciones de onda ψ_ε que se obtienen resolviendo la ecuación de Schrödinger, y para una partícula que se mueve dentro de un volumen V sin interactuar con las demás, estos estados forman un conjunto discreto que podemos numerar $1, 2, \dots, k, \dots$, cuyas energías son $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_k, \dots$ en orden creciente. Es importante distinguir la dependencia de la función de onda en las coordena-

¹ Se debe tener presente que la especificación del estado incluye, además de la descripción del movimiento traslacional, también la descripción del estado de movimiento interno de la partícula.

das (x, y, z) que describen el movimiento de conjunto, de la dependencia en las variables internas, dado que dan lugar a efectos diferentes. Aquí nos ocuparemos principalmente de los efectos cuánticos asociados al movimiento de conjunto de las moléculas y dejaremos para más adelante el estudio de los efectos cuánticos asociados con los movimientos internos.

La extensión espacial de la función de onda determina la región dentro de la cual se puede encontrar la molécula, y el tamaño de dicha región es del orden de la longitud de onda de Broglie de la partícula, cuyo valor es $\lambda_B = h/p$, donde p es el módulo del vector cantidad de movimiento de la partícula y $h = 6.63 \times 10^{-27}$ erg s es la constante de Planck. Debido a la extensión espacial finita de la función de onda, es posible que las funciones de onda de dos o más partículas *idénticas* (por ejemplo moléculas de una misma especie química) se superpongan o solapen. Cuando esto ocurre ya no podemos identificar cada molécula, como sería el caso si se comportaran como partículas clásicas: las partículas cuánticas son por lo tanto *indistinguibles*. En la región de solapamiento de las funciones de onda aparecen *efectos de interferencia*, debido a los cuales la probabilidad de encontrar una partícula en esos lugares depende de la presencia o no de otras partículas de la misma especie. Estas cuestiones se discuten en detalle en el Capítulo 13 de *Introducción a la Mecánica Cuántica*, al cual remitimos al lector. Aquí nos limitaremos a mencionar los resultados esenciales, sin entrar en detalles. Resulta que según su naturaleza, las partículas se dividen en dos clases que se denominan *Fermiones* y *Bosones*, que dan lugar a fenómenos de interferencia *diferentes* cuando se solapan las funciones de onda de dos o más partículas idénticas. Debido a esto los Fermiones cumplen el *Principio de Exclusión*, que establece que cada estado de nuestra lista $1, 2, \dots, k, \dots$ puede ser ocupado a lo sumo por *una* partícula de una dada especie. En cambio los Bosones no sufren esta limitación: cualquier número de Bosones idénticos pueden ocupar el mismo estado; es más, los Bosones *prefieren* ocupar estados que ya están ocupados por otros Bosones de su misma especie. Se establecen de esta forma *correlaciones* entre las partículas y como consecuencia de esto *la probabilidad de encontrar una molécula en un determinado estado depende de en qué estados se encuentran las demás moléculas del gas*. Esto se debe tomar en cuenta al plantear la estadística, y puesto que las correlaciones entre los Fermiones y entre los Bosones son diferentes, las correspondientes estadísticas son distintas: los Bosones obedecen la *Estadística de Bose-Einstein*, mientras que los Fermiones siguen la *Estadística de Fermi-Dirac*. Ambas estadísticas se estudian en el Capítulo 15 de *Introducción a la Mecánica Cuántica* y por lo tanto no las trataremos aquí.

De lo dicho se desprende que si queremos describir un gas de una dada especie tendremos que emplear una u otra de las dos estadísticas cuánticas, según la naturaleza de las moléculas del mismo. Sin embargo, se dan en la práctica situaciones en que las funciones de onda de las moléculas del gas no se solapan, o bien que esto ocurre sólo muy raramente. Esto sucede si la densidad es muy baja y la temperatura es alta, de modo que la longitud de onda de Broglie es pequeña y por lo tanto también es pequeña la extensión espacial de las funciones de onda. Cuando esto ocurre no hay correlaciones entre las moléculas y su comportamiento es entonces equivalente al de partículas clásicas. En este caso la probabilidad de encontrar una molécula en un dado estado es *independiente* de los estados ocupados por las demás moléculas, de modo que desaparece de hecho la diferencia entre Fermiones y Bosones. Ambas clases de partículas se comportan de la misma manera y las estadísticas de Fermi-Dirac y de Bose-Einstein tienden a un *límite común*, que no es otra cosa que la estadística clásica de Maxwell-Boltzmann.

Puesto que la estadística clásica no es más que un caso límite de las estadísticas cuánticas se podría pensar que no se justifica tratarla por separado. Estrictamente hablando esto es verdad, pero

ocurre que en muchas situaciones de interés práctico las moléculas se comportan como partículas clásicas, al menos en lo referente a su movimiento de traslación. Además, como veremos, las fórmulas de la Estadística de Maxwell-Boltzmann se pueden deducir directamente, sin pasar previamente por las estadísticas cuánticas. Eso es lo que haremos aquí, y sólo usaremos la Mecánica Cuántica a la hora de contar los microestados.

La estadística de Maxwell-Boltzmann del gas perfecto clásico

Consideremos un gas perfecto de N moléculas idénticas que ocupa el volumen V y está en equilibrio con un baño térmico a la temperatura T . Vamos a suponer que $N \approx N_0 \gg 1$ (N_0 es el número de Avogadro). Nuestro sistema se puede pensar como una porción macroscópica dada dentro de una región mucho más extensa del mismo gas, que cumple la función de baño térmico. El sistema tiene un conjunto discreto de microestados $1, 2, \dots, r, \dots$ cuyas energías son $E_1, E_2, \dots, E_r, \dots$. Recordemos que la energía por sí misma no basta para determinar un único microestado, pues hay muchos microestados que tienen la misma energía y difieren en algunas otras características. Por lo tanto un dado valor de la energía aparece repetidamente en la sucesión, que ordenaremos de modo que

$$E_1 \leq E_2 \leq \dots \leq E_r \leq \dots \quad (17.1)$$

La función de partición del sistema está dada entonces por la ec. (16.15), esto es

$$Z(T, V, N) = \sum_r e^{-\beta E_r} \quad (17.2)$$

Puesto que las interacciones entre las moléculas se suponen despreciables, la energía de cada uno de los microestados del gas se obtiene como la suma de las energías de cada una de las N moléculas. A su vez cada molécula puede estar en uno cualquiera de un conjunto discreto de estados $1, 2, \dots, k, \dots$ cuyas energías² son $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_k, \dots$. Igual que antes muchos de estos estados tienen la misma energía, y entonces un dado valor de ε aparece repetidamente en la sucesión, que ordenaremos de modo que

$$\varepsilon_1 \leq \varepsilon_2 \leq \dots \leq \varepsilon_k \leq \dots \quad (17.3)$$

Podemos entonces escribir las energías de los microestados del gas como

$$E_r = \varepsilon_{k1}^{(1)} + \varepsilon_{k2}^{(2)} + \dots + \varepsilon_{kN}^{(N)} \quad (17.4)$$

donde cada superíndice (j) identifica la molécula cuya energía es ε_{kj} , que a su vez corresponde a uno de los estados $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_k, \dots$. Claramente, dando a cada uno de los $\varepsilon_{k1}, \varepsilon_{k2}, \dots, \varepsilon_{kN}$ de la (17.4) todos los valores posibles $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_k, \dots$ obtenemos las energías $E_1, E_2, \dots, E_r, \dots$ de todos los microestados del sistema. Pero al contar el número de microestados diferentes que corresponden a cada valor de E_r debemos tomar en cuenta que las moléculas son idénticas y por lo tanto cualquiera de las $N!$ permutaciones de los superíndices (1), (2), ..., (N) de la (17.4) corresponde al *mismo* microestado. Usando la (17.4) en la (17.2) podemos entonces escribir

² Recordemos que estas energías dependen de V y de N y se obtienen resolviendo la ecuación de Schrödinger para una partícula, puesto que no hay interacciones entre ellas.

$$Z(T, V, N) = \frac{1}{N!} \sum_{k_1} \sum_{k_2} \dots \sum_{k_N} e^{-\beta(\epsilon_{k_1}^{(1)} + \epsilon_{k_2}^{(2)} + \dots + \epsilon_{k_N}^{(N)})} \quad (17.5)$$

donde hemos introducido el factor $1/N!$ para contar correctamente los microestados del sistema. Es importante destacar que en realidad dicho factor está bien sólo si los estados de partícula individual k_1, k_2, \dots, k_N que intervienen en la (17.4) son *todos diferentes*. Por ejemplo, si N_i moléculas estuviesen en el mismo estado k_i las $N_i!$ permutaciones de esas moléculas no se tendrían que contar y entonces el factor debería ser $N_i!/N!$ en vez de $1/N!$. Sin embargo, veremos que si se cumplen las condiciones para que el gas se pueda considerar un gas perfecto *clásico*, entonces es extremadamente improbable que dos o más moléculas se encuentren en el mismo estado, de manera que la (17.5) es una expresión válida *dentro de nuestras hipótesis*. Por otra parte si esas condiciones no se cumplieran, entonces el presente tratamiento clásico no se podría aplicar y tendríamos que usar las estadísticas cuánticas ya mencionadas.

Claramente, podemos escribir la (17.5) como

$$Z(T, V, N) = \frac{1}{N!} \sum_{k_1} e^{-\beta\epsilon_{k_1}^{(1)}} \sum_{k_2} e^{-\beta\epsilon_{k_2}^{(2)}} \dots \sum_{k_N} e^{-\beta\epsilon_{k_N}^{(N)}} = \frac{1}{N!} \left[\sum_k e^{-\beta\epsilon_k} \right]^N = \frac{1}{N!} [Z(T, V, 1)]^N \quad (17.6)$$

donde

$$Z(T, V, 1) \equiv Z_1(T, V) = \sum_k e^{-\beta\epsilon_k} \quad (17.7)$$

es la función de partición de *una partícula*³. Por lo tanto, para calcular la función de partición del sistema es suficiente conocer la función de partición de una única partícula. Recordemos que

$$P_k = \frac{1}{Z_1} e^{-\beta\epsilon_k} \quad (17.8)$$

es la probabilidad que una partícula se encuentre en el estado k . Por consiguiente el resultado (17.6) implica que en un gas perfecto clásico, la probabilidad que una molécula se encuentre en un determinado estado no depende de en qué estados se encuentran las otras moléculas del gas. Gracias a eso es que $Z(T, V, N)$ se puede factorizar en la forma (17.6); en cuanto al factor $1/N!$, aparece, como vimos, debido a que las moléculas son idénticas.

Factorización de la función de partición de una molécula

Para calcular la función de partición Z_1 es preciso tomar en cuenta que las energías ϵ_k de los estados de una partícula son la suma de la energía cinética ϵ_s^{tr} asociada con el movimiento de traslación de la molécula, más la energía $\epsilon_\alpha^{\text{in}}$ asociada con los movimientos internos de la misma, que comprenden las rotaciones, las vibraciones y las excitaciones electrónicas. Por lo

³ Vale la pena subrayar que las fórmulas (17.2) y (17.7), aunque semejantes en la forma, son expresiones de carácter diferente. La (17.2) es una ecuación rigurosa y fundamental de la Mecánica Estadística. En cambio, la función Z_1 dada por la (17.7) se puede definir sólo para sistemas de partículas independientes, y aún así, sólo en las condiciones de temperatura alta y densidad baja donde vale el tratamiento clásico.

tanto, identificando el subíndice k con la pareja de subíndices s, α que designan respectivamente el estado de traslación y el estado de movimiento interno, tenemos que

$$\varepsilon_k \equiv \varepsilon_{s,\alpha} = \varepsilon_s^{\text{tr}} + \varepsilon_\alpha^{\text{in}} \quad (17.9)$$

Sustituyendo la (17.9) en la (17.7) obtenemos

$$Z_1(T, V) = \sum_k e^{-\beta\varepsilon_k} = \sum_s e^{-\beta\varepsilon_s^{\text{tr}}} \sum_\alpha e^{-\beta\varepsilon_\alpha^{\text{in}}} = Z_1^{\text{tr}} Z^{\text{in}} \quad (17.10)$$

En esta fórmula,

$$Z_1^{\text{tr}} = Z^{\text{tr}}(T, V, 1) = \sum_s e^{-\beta\varepsilon_s^{\text{tr}}} \quad (17.11)$$

es la *función de partición traslacional* y la suma se efectúa sobre todos los estados traslacionales de una molécula. Por otra parte

$$Z^{\text{in}} = Z^{\text{in}}(T) = \sum_\alpha e^{-\beta\varepsilon_\alpha^{\text{in}}} \quad (17.12)$$

es la *función de partición interna* y la suma en (17.12) comprende todos los estados de movimiento interno, esto es rotaciones, vibraciones y excitaciones electrónicas. Igual que los estados traslacionales, los estados de movimiento interno están cuantificados, y esto da lugar a efectos cuánticos, incluso para un gas perfecto clásico en el cual el movimiento de traslación responde a la estadística de Maxwell-Boltzmann. Estos efectos se discutirán en el próximo Capítulo.

El hecho que la función de partición Z_1 se factoriza en la forma (17.10) es muy importante, pues permite considerar por separado los efectos del movimiento de traslación y de los movimientos internos. Gracias a ello podemos calcular la función de partición traslacional de una vez y para siempre, y el resultado vale para *todo* gas perfecto, sin que importe la *estructura interna* de sus moléculas. En cambio la función de partición interna depende de la estructura de las moléculas y es diferente para cada gas. Es importante notar que, como es obvio, Z^{in} *no depende del volumen* dentro del cual se mueve la molécula sino tan sólo de la temperatura. Veremos que esto trae como consecuencia que todos los gases ideales cumplen la misma ecuación de estado.

La función de partición traslacional

Vamos a calcular ahora la función de partición traslacional de una molécula

$$Z_1^{\text{tr}} = \sum_s e^{-\beta\varepsilon_s^{\text{tr}}} \quad (17.13)$$

La (17.13) es una suma sobre todos los *estados traslacionales* de una molécula, pero las energías de esos estados no son todas diferentes. En efecto, $\varepsilon_i = p_i^2/2m$, donde p_i es el módulo del vector cantidad de movimiento \mathbf{p}_i y m es la masa de la molécula. Claramente, todos los estados de movimiento que corresponden al mismo p_i , pero distintas direcciones de \mathbf{p}_i tienen la misma energía. Si $g(\varepsilon_i^{\text{tr}})$ es el número de estados que tienen la energía $\varepsilon_s^{\text{tr}} = \varepsilon_i$, podemos agrupar los términos que corresponden a ε_i y escribir la (17.13) como

$$Z_1^{\text{tr}} = \sum_{\varepsilon_i} g(\varepsilon_i) e^{-\beta \varepsilon_i} \quad (17.14)$$

donde ahora la suma es sobre todas las *energías diferentes* ε_i . Ahora bien, veremos en breve que cuando el gas se puede tratar clásicamente, los niveles traslacionales están muy próximos entre sí, de modo que la suma en (17.14) se puede transformar en una integral usando el concepto de la densidad de estados por unidad de intervalo de la energía $f(\varepsilon)$, para lo cual escribimos $g(\varepsilon_i) = f(\varepsilon)d\varepsilon$, donde $g(\varepsilon_i)$ es el número de estados con energía entre ε y $\varepsilon + d\varepsilon$. Entonces

$$Z_1^{\text{tr}} = \sum_{\varepsilon_i} g(\varepsilon_i) e^{-\beta \varepsilon_i} = \int_0^{\infty} f(\varepsilon) e^{-\beta \varepsilon} d\varepsilon \quad (17.15)$$

Para una molécula de masa m en un volumen V , la densidad de estados por unidad de intervalo de la energía está dada por

$$f(\varepsilon) = 4\pi m \frac{V}{h^3} (2m\varepsilon)^{1/2} \quad (17.16)$$

donde con h indicamos la constante de Planck. La deducción de esta expresión se da en el Capítulo 9 de *Introducción a la Mecánica Cuántica*, al cual remitimos al lector para mayores detalles. Sustituir la suma en (17.14) por una integral implica que estamos tratando ε como una variable continua, es decir una variable clásica. De resultados de esto el único rastro de la Mecánica Cuántica que queda en las fórmulas es el factor h^{-3} en la expresión de $f(\varepsilon)$; esto tiene como consecuencia que cantidades termodinámicas como la energía interna y la entropía traslacionales quedan definidas sin que aparezcan constantes aditivas arbitrarias, como veremos en breve. Sustituyendo (17.16) en (17.15) y calculando la integral resulta

$$Z_1^{\text{tr}} = V \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{3/2} = V \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} = \frac{V}{\lambda_T^3} \quad (17.17)$$

donde hemos usado $\beta \equiv 1/kT$. Notar que la magnitud

$$\lambda_T = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k T}} \quad (17.18)$$

tiene las dimensiones de longitud, ya que Z_1^{tr} no tiene dimensiones. Más adelante veremos el significado físico de λ_T .

Criterio de validez para el régimen clásico

Como dijimos, la manera correcta de tratar objetos microscópicos como átomos y moléculas es empleando la Mecánica Cuántica, de acuerdo con la cual estas partículas se describen por medio de funciones de onda. Sin embargo cuando las funciones de onda de dos partículas idénticas no se solapan, éstas se comportan como partículas clásicas, esto es *distinguibles*⁴. Esto ocurre porque los efectos cuánticos de la *indistinguibilidad* se ponen de manifiesto solamente cuando hay solapamiento entre las funciones de onda. Por lo tanto la condición de validez del presente tra-

⁴ Ver el Capítulo 13 de *Introducción a la Mecánica Cuántica*.

tamiento *clásico* es que las moléculas del gas se puedan describir mediante *paquetes de ondas que no se superponen*, pues si es así no hay efectos cuánticos de interferencia y la probabilidad de encontrar una molécula en un determinado estado no depende de en qué estados se encuentren las demás. Es lícito entonces el paso crucial de factorizar la función de partición $Z(T, V, N)$ en la forma (17.6).

Veamos como se expresa matemáticamente esta condición. Usando la (16.18) podemos calcular el valor medio de la energía del movimiento traslacional de la molécula y obtenemos

$$\bar{\varepsilon}_{\text{tr}} = -\frac{\partial \ln Z_1^{\text{tr}}}{\partial \beta} = \frac{3}{2} kT \quad (17.19)$$

Este resultado es un caso particular del *Teorema de la Equipartición de la Energía*, que estudiaremos en el Capítulo 18, según el cual en el equilibrio térmico cada grado de libertad de una partícula aporta $\frac{1}{2} kT$ a la energía media. El valor medio del impulso de una molécula es entonces

$$\bar{p} = \sqrt{2m\bar{\varepsilon}_{\text{tr}}} = \sqrt{3mkT} \quad (17.20)$$

Luego su longitud de onda de Broglie, que da la medida de la extensión espacial del paquete de ondas que la describe, vale

$$\lambda_{\text{B}} = \frac{h}{\bar{p}} = \frac{h}{\sqrt{3mkT}} \quad (17.21)$$

Si comparamos la (17.18) con (17.21) vemos que $\lambda_{\text{T}} = \lambda_{\text{B}} \sqrt{3/2\pi}$. Por otra parte, la distancia media ℓ entre las moléculas está dada por

$$\ell = (V/N)^{1/3} \quad (17.22)$$

Por lo tanto las moléculas se podrán considerar distinguibles si se cumple que

$$\lambda_{\text{T}} \approx \lambda_{\text{B}} \ll \ell \quad (17.23)$$

esto es, si

$$\frac{N}{Z_1^{\text{tr}}} = \frac{Nh^3}{V(2\pi mkT)^{3/2}} = \frac{N\lambda_{\text{T}}^3}{V} \approx \frac{N\lambda_{\text{B}}^3}{V} \ll 1 \quad (17.24)$$

Esta es la condición de validez de la Estadística de Maxwell-Boltzmann. Si se cumple la desigualdad (17.24) las partículas se comportan clásicamente. La (17.24) se cumple para los gases en las condiciones habituales en la naturaleza y en el laboratorio⁵. Sin embargo, si la temperatura es muy baja y/o cuando la densidad es muy elevada, la (17.24) no se cumple; entonces el tratamiento clásico no es válido y es preciso usar las estadísticas cuánticas que se desarrollan en el Capítulo 15 de *Introducción a la Mecánica Cuántica*, al cual remitimos al lector.

⁵ Por ejemplo, para helio a 273 °K y $N/V = 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ se tiene $\ell = 2 \times 10^{-7} \text{ cm}$ y $\lambda_{\text{B}} = 0.8 \times 10^{-8} \text{ cm}$, luego $N\lambda_{\text{B}}^3/V \approx 6 \times 10^{-5}$.

Puesto que

$$P_s = \frac{1}{Z_1^{\text{tr}}} e^{-\beta \epsilon_s^{\text{tr}}} \quad (17.25)$$

es la probabilidad que una molécula se encuentre en el estado traslacional s , si tenemos en total N moléculas el número medio de moléculas que se encontrarán en el estado s es

$$\bar{N}_s = NP_s = \frac{N}{Z_1^{\text{tr}}} e^{-\beta \epsilon_s^{\text{tr}}} \quad (17.26)$$

y claramente, si se cumple la (17.24) tendremos con mayor razón que el número medio de moléculas que se encuentran en el estado $k \equiv (s, \alpha)$ cumple la desigualdad

$$\bar{N}_k = \frac{1}{Z^{\text{in}}} e^{-\beta \epsilon_\alpha^{\text{in}}} \bar{N}_s < \bar{N}_s < \frac{N}{Z_1^{\text{tr}}} \ll 1 \quad (17.27)$$

Por lo tanto la condición de validez de la Estadística Clásica implica que es extremadamente improbable que dos o más moléculas se encuentren en el mismo estado: la inmensa mayoría de los estados de partícula individual $1, 2, \dots, k, \dots$ están vacíos, apenas unos pocos están ocupados por una única molécula, y tan sólo una ínfima fracción están ocupados por dos o más moléculas. Por lo tanto se justifica usar la (17.5) para calcular $Z(T, V, N)$, ya que los errores que se cometen al no contar correctamente aquellos microestados en los cuales los estados de partícula individual k_1, k_2, \dots, k_N no son todos diferentes son de todo punto de vista insignificantes. Si en cambio no se cumple la condición (17.24), entonces no podemos aplicar la Estadística Clásica y es preciso usar la Estadística Cuántica apropiada.

Se puede observar que la condición (17.24) implica que los niveles de energía traslacionales están muy próximos entre sí. En efecto, es fácil verificar que la separación media entre niveles es del orden de $\Delta \epsilon \approx \epsilon \lambda_B / L \approx kT \lambda_B / L$, donde L es la dimensión lineal del recipiente que contiene el gas. Por lo tanto para todo sistema macroscópico que cumple la (17.24) $\Delta \epsilon / \epsilon$ es siempre una cantidad *extremadamente pequeña*⁶ y la densidad de estados es muy grande. Esto justifica haber reemplazado en la (17.15) la suma por una integral. Por este motivo, también, es que en el régimen clásico la inmensa mayoría de los estados de partícula individual están vacíos.

Debe quedar claro al lector que estas consideraciones acerca de la validez de la estadística clásica se refieren al movimiento traslacional de la molécula, tomada como un todo. *La condición (17.24) no garantiza en absoluto que los movimientos internos se puedan tratar clásicamente.* Veremos en efecto que en gran parte de los casos de interés los movimientos internos *no se pueden* tratar clásicamente, de modo que la suma en la (17.12) *no se puede* reemplazar por una integral. Este tema se tratará en el próximo Capítulo.

⁶ Por ejemplo, para helio a 273 °K y $L = 1$ cm resulta $\Delta \epsilon / \epsilon \approx 10^{-8}$. Para que λ_B sea del orden del centímetro la temperatura tiene que ser muy baja, por ejemplo, del orden de 10^{-2} °K para el helio, y menos aún para moléculas de mayor masa. A las temperaturas para las cuales se cumple la (17.23), y si V es macroscópico, la densidad de estados es muy grande, de modo que éstos forman prácticamente un continuo. Esto es lo que permite tratar clásicamente al movimiento de traslación.

La función de partición del gas perfecto clásico

Si introducimos en la (17.6) la expresión (17.10) de Z_1 y usamos la (17.17) obtenemos la función de partición del gas perfecto clásico en la forma

$$Z(T, V, N) = \frac{1}{N!} \left[\frac{V}{h^3} (2\pi mkT)^{3/2} Z^{\text{in}}(T) \right]^N \quad (17.28)$$

Para un sistema macroscópico, en el cual $N \gg 1$, podemos aproximar $N!$ por medio de la fórmula de Stirling

$$N! = \left(\frac{N}{e} \right)^N, \quad N \gg 1 \quad (17.29)$$

donde $e = 2.71828\dots$ es la base de los logaritmos naturales. Resulta entonces

$$Z(T, V, N) = \left[\frac{eV}{Nh^3} (2\pi mkT)^{3/2} Z^{\text{in}}(T) \right]^N = \left[\frac{eV}{N\lambda_T^3} Z^{\text{in}}(T) \right]^N \quad (17.30)$$

Usando entonces la (16.43) podemos calcular la función de Helmholtz

$$F(T, V, N) = -kT \ln Z(T, V, N) = -NkT \ln \left[\frac{eV}{Nh^3} (2\pi mkT)^{3/2} Z^{\text{in}}(T) \right] \quad (17.31)$$

Este es el resultado final, a partir del cual se pueden obtener por simple derivación todas las propiedades termodinámicas del gas perfecto clásico, ya que la (17.31) es una ecuación fundamental.

Para estudiar las propiedades del gas perfecto conviene escribir la función de Helmholtz como la suma de la contribución del movimiento de traslación de las moléculas, más la contribución de los movimientos internos de las mismas. Escribiremos por lo tanto

$$F(T, V, N) = F_{\text{tr}}(T, V, N) + F_{\text{in}}(T, N) \quad (17.32)$$

donde

$$F_{\text{tr}}(T, V, N) = -kT \ln Z_{\text{tr}}(T, V, N) = -NkT \ln \left[\frac{eV}{Nh^3} (2\pi mkT)^{3/2} \right] \quad (17.33)$$

es la misma para todos los gases, mientras que la contribución de los movimientos internos está dada por

$$F_{\text{in}}(T, N) = -kT \ln Z_{\text{in}}(T, N) = -NkT \ln Z^{\text{in}}(T) \quad (17.34)$$

y depende de la naturaleza del gas.

Ecuación de estado, energía interna, capacidad calorífica y potencial químico del gas perfecto

La ecuación de estado se deduce de inmediato a partir de la relación termodinámica

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} \quad (17.35)$$

Puesto que F_{in} no depende del volumen, de la (17.33) y la (17.35) obtenemos

$$pV = NkT \quad (17.36)$$

que es la ecuación de estado del gas perfecto, y como vemos, es independiente de la estructura de sus moléculas. De paso, la deducción de esta ecuación a partir de la Mecánica Estadística establece la identidad de las escalas de temperatura termodinámica y del gas ideal.

Para calcular la energía interna partimos de la relación (16.18)

$$E = -\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}\right)_{V,N} \quad (17.37)$$

Usando la (17.31) tenemos que

$$E = E_{\text{tr}} + E_{\text{in}} \quad (17.38)$$

donde

$$E_{\text{tr}} = \frac{3}{2} NkT \quad (17.39)$$

y

$$E_{\text{in}} = -N \frac{d}{d\beta} \ln Z^{\text{in}}(T) = NkT^2 \frac{d}{dT} \ln Z^{\text{in}}(T) \quad (17.40)$$

La ec. (17.39) expresa la energía cinética de traslación del conjunto de las moléculas del gas y se ve que cada una de las N moléculas aporta $\frac{1}{2}kT$ por cada grado de libertad traslacional, de acuerdo con el Teorema de Equipartición que mencionamos antes.

La ec. (17.40) da la energía asociada a los grados de libertad internos de las moléculas. Puesto que tanto E_{tr} como E_{in} son independientes del volumen del gas, concluimos que la energía interna de un gas perfecto no depende del volumen. Es importante observar que la energía interna que hemos calculado con la Mecánica Estadística no contiene constantes aditivas arbitrarias.

Podemos calcular la capacidad calorífica a volumen constante del gas perfecto a usando la (7.8):

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = C_V^{\text{tr}} + C_V^{\text{in}} \quad (17.41)$$

Como E_{tr} y E_{in} no dependen del volumen, C_V tampoco depende del volumen para un gas perfecto. La contribución a la capacidad calorífica del movimiento de traslación se obtiene de la (17.39) y para todos los gases perfectos clásicos vale

$$C_V^{\text{tr}} = \frac{3}{2} Nk \quad (17.42)$$

Como se ve, C_V^{tr} no depende de la temperatura. Además, hay una contribución a C_V que proviene de los movimientos internos, que se obtiene de la (17.40) en la forma

$$C_V^{\text{in}} = Nk \frac{d}{dT} \left(T^2 \frac{d \ln Z^{\text{in}}(T)}{dT} \right) \quad (17.43)$$

Esta contribución es función de la temperatura, y es distinta para diferentes gases. En el próximo Capítulo discutiremos con más detalle la capacidad calorífica de los gases ideales.

El potencial químico se calcula usando la relación termodinámica (8.19). Tenemos que

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} \quad (17.44)$$

y recordando las (17.32)-(17.34) resulta

$$\mu = \mu_{\text{tr}} + \mu_{\text{in}} \quad (17.45)$$

donde

$$\mu_{\text{tr}}(T, V/N) = -kT \ln \left[\frac{V}{Nh^3} (2\pi mkT)^{3/2} \right] = -kT \ln \left[\frac{V}{N\lambda_T^3} \right] \quad (17.46)$$

es la contribución traslacional a μ y

$$\mu_{\text{in}}(T) = -kT \ln Z^{\text{in}}(T) \quad (17.47)$$

es la contribución de los movimientos internos.

La entropía

Podemos calcular la entropía a partir de la fórmula termodinámica (7.26)

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N} = S_{\text{tr}} + S_{\text{in}} \quad (17.48)$$

Usando las (17.33) y (17.34) resulta la expresión

$$S_{\text{in}} = - \left(\frac{\partial F_{\text{in}}}{\partial T} \right)_N = Nk \frac{d}{dT} T \ln Z^{\text{in}}(T) \quad (17.49)$$

para la contribución de los movimientos internos a la entropía. La contribución traslacional es

$$S_{\text{tr}} = Nk \left[\ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln T + \frac{5}{2} + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi mk}{h^2} \right) \right] = Nk \ln \left(\frac{VT^{3/2}}{N} \right) + Ns_0 \quad (17.50)$$

donde

$$s_0 = k \left[\frac{5}{2} + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi mk}{h^2} \right) \right] = \text{cte.} \quad (17.51)$$

Se puede observar que S_{tr} diverge para $T \rightarrow 0$. Esto se debe a que en la (17.15) hemos reemplazado la suma de la (17.14) por una integral: así dimos peso nulo al estado con $\varepsilon = 0$, y es justamente en ese estado donde se acumularían todas las moléculas cuando $T \rightarrow 0$. Si se tuviese en cuenta dicho estado se obtendría un valor finito de S_{tr} en ese límite. Sin embargo no vale la pena preocuparse por esta cuestión, pues la (17.50) no se puede usar para temperaturas bajas ya que entonces no se cumple la condición (17.24) de validez de la Estadística Clásica.

En términos de cantidades molares y usando $R = N_0 k$ podemos escribir la (17.50) como

$$\tilde{s}_{tr} = \frac{3}{2} R \ln T + R \ln \tilde{v} + R \left\{ \frac{5}{2} + \ln \left[\frac{(2\pi m k / h^2)^{3/2}}{N_0} \right] \right\} = \frac{3}{2} R \ln T + R \ln \tilde{v} + \tilde{s}_0 \quad (17.52)$$

donde $\tilde{s}_0 = N n_0 / N_0$. La (17.52) (o la (17.50)) se conoce bajo el nombre de *fórmula de Sackur-Tetrode*⁷. Como se ve, no contiene constantes aditivas arbitrarias⁸.

En general las entropías calculadas a partir de la Mecánica Estadística están en excelente acuerdo con los valores experimentales. Por ejemplo, el valor calculado para la entropía molar standard del argón a 298.2 °K es 154.7 J/mol °K, y el valor obtenido por métodos calorimétricos es 154.8 J/mol °K.

La entropía de una mezcla de gases perfectos

Como aplicación de los resultados precedentes, consideremos la mezcla de dos gases perfectos A y B que no interactúan. Inicialmente (estado 1) los gases ocupan los volúmenes V_A y V_B y están separados por un tabique (Fig. 17.1a). Ambos gases están a la misma temperatura T y la misma presión p . En un instante dado retiramos el tabique (Fig. 17.1b); claramente la situación que se muestra en la Fig. 17.1b no es de equilibrio, y los gases se mezclan al difundir las moléculas del gas B dentro del volumen V_A y las del gas A en el volumen V_B debido a sus movimientos de agitación térmica. Finalmente, se alcanza un estado de equilibrio (estado 2) en el cual las moléculas de cada gas están distribuidas uniformemente (salvo fluctuaciones, despreciables en la escala macroscópica) en el volumen total del recipiente

$$V = V_A + V_B \quad (17.53)$$

como se ve en la Fig. 17.1c. Es evidente que el proceso de mezcla es irreversible pues los dos gases no se vuelven a separar como en la Fig. 17.1b de manera espontánea.

⁷ Dicha fórmula fue deducida por primera vez por Otto Sackur y H. Tetrode.

⁸ Si usamos la (17.39) para reemplazar T por $2E_{tr}/3Nk$ en las (17.50) (o la (17.52)) es fácil verificar que la fórmula de Sackur-Tetrode equivale a la ecuación fundamental (8.67) (o la (8.71)) que obtuvimos para un gas monoatómico en el Capítulo 8, pero con la diferencia que ahora no aparecen constantes de integración indeterminadas en la expresión de la entropía.

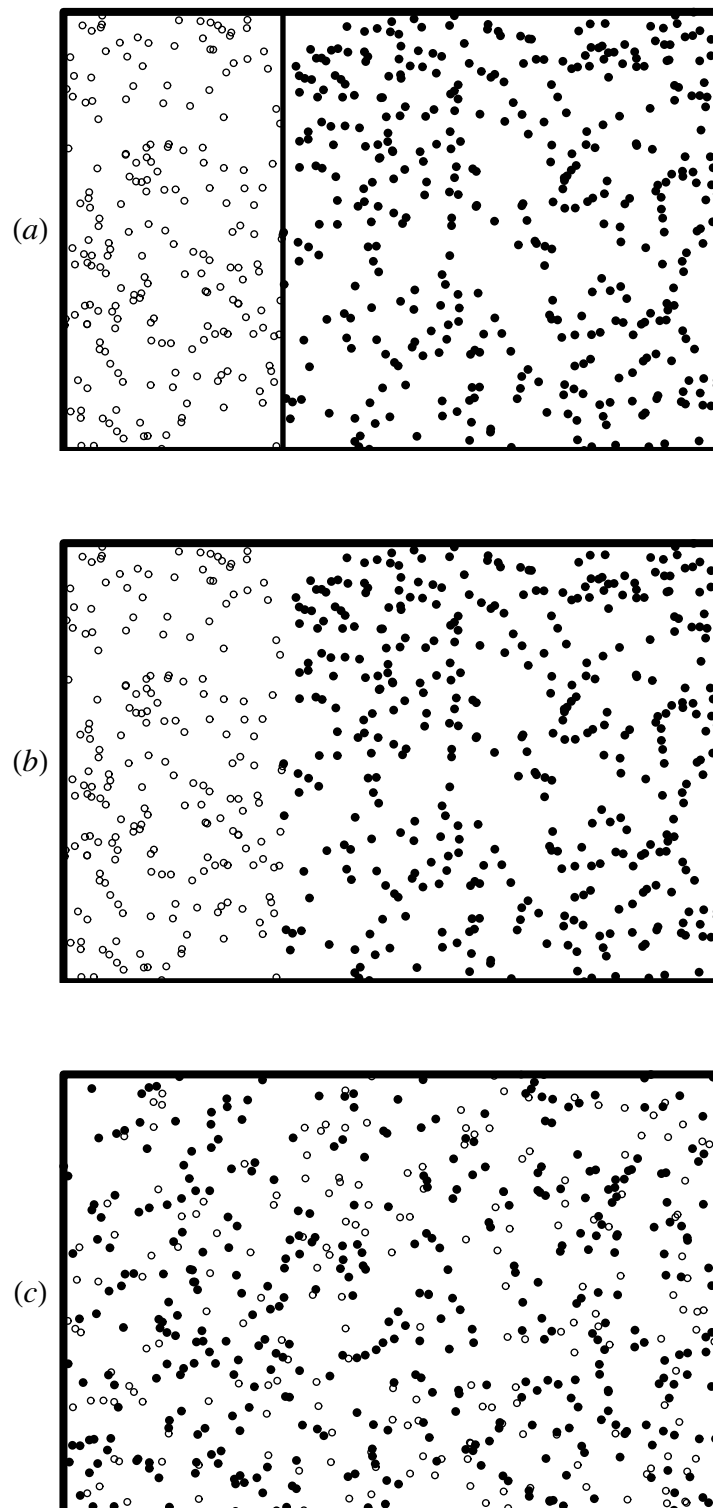


Fig. 17.1. Mezcla de dos gases perfectos que no interactúan. Inicialmente (a) los gases están separados por un tabique. Cuando retiramos el tabique el estado (b) que queda inmediatamente después no es de equilibrio y los gases se mezclan debido a sus movimientos de agitación térmica. Finalmente, se alcanza un estado de equilibrio (c) en el cual las moléculas de cada gas están distribuidas uniformemente (salvo fluctuaciones despreciables en la escala macroscópica) en el volumen total del recipiente. La mezcla es irreversible pues los dos gases no se vuelven a separar de manera espontánea.

El proceso de mezcla es isotérmico pues la energía interna del sistema formado por los dos gases se mantiene constante durante el proceso, ya que los gases no interactúan y por ser perfectos, la energía interna de cada uno de ellos no depende del volumen ni de la presión. Podemos pensar que durante el proceso de mezcla cada gas se expande hasta ocupar el volumen total como si el otro gas no existiera. Puesto que tanto en el estado inicial como en el estado final ambos gases están a la misma temperatura y presión tenemos que

$$\frac{kT}{p} = \frac{V_A}{N_A} = \frac{V_B}{N_B} = \frac{V}{N} \quad (17.54)$$

donde $N = N_A + N_B$ es el número total de moléculas.

Las igualdades (17.54) implican que nuestra mezcla cumple la ley de Gibbs-Dalton (ver Capítulo 12) como debe ser pues es una mezcla de gases ideales que no interactúan. Por este último motivo y dado que los gases son de diferente especie, la entropía S^{A+B} del sistema $A + B$, tanto en el estado inicial como en el estado final es igual a la suma de las entropías S^A y S^B de cada gas. En efecto, cada microestado de cada gas se puede combinar con cada microestado del otro gas. Por lo tanto la variación de entropía del sistema debida a la mezcla es

$$\Delta S^{A+B} = S_2^{A+B} - S_1^{A+B} = (S_2^A + S_2^B) - (S_1^A + S_1^B) \quad (17.55)$$

Como en el proceso sólo cambian las entropías *traslacionales* de ambos gases podemos aplicar la (17.50) para calcular la variación de entropía de cada gas, y se comprueba fácilmente que

$$\Delta S^{A+B} = N_A k \ln \frac{V}{V_A} + N_B k \ln \frac{V}{V_B} = N_A k \ln \frac{N}{N_A} + N_B k \ln \frac{N}{N_B} \quad (17.56)$$

Como era de esperar ΔS^{A+B} es siempre positiva. Es importante notar que ΔS^{A+B} no depende de las particulares propiedades de los gases A y B , tan sólo depende de la cantidad de moléculas de cada gas.

El lector se puede preguntar qué sucede si los gases A y B son idénticos. En este caso, usando la (17.50) tenemos que

$$S_{\text{tr},1}^A = N_A k \ln \left(\frac{V_A T^{3/2}}{N_A} \right) + N_A s_0 \quad \text{y} \quad S_{\text{tr},1}^B = N_B k \ln \left(\frac{V_B T^{3/2}}{N_B} \right) + N_B s_0 \quad (17.57)$$

Usando las (17.54) y recordando que $N = N_A + N_B$ obtenemos

$$S_{\text{tr},2}^{A+B} = Nk \ln \left(\frac{VT^{3/2}}{N} \right) + Ns_0 = S_{\text{tr},1}^A + S_{\text{tr},1}^B = S_{\text{tr},1}^{A+B} \quad (17.58)$$

Por lo tanto la variación de entropía al mezclar un gas consigo mismo es *nula*, como era de esperar. Si el gas es el mismo de ambos lados del tabique, quitar o poner el tabique no altera el estado macroscópico del gas, como se puede apreciar a simple vista mirando la Fig. 17.2: se trata de procesos reversibles. El número total de microestados accesibles (y por lo tanto la entropía) es el mismo, con el tabique o sin el tabique.

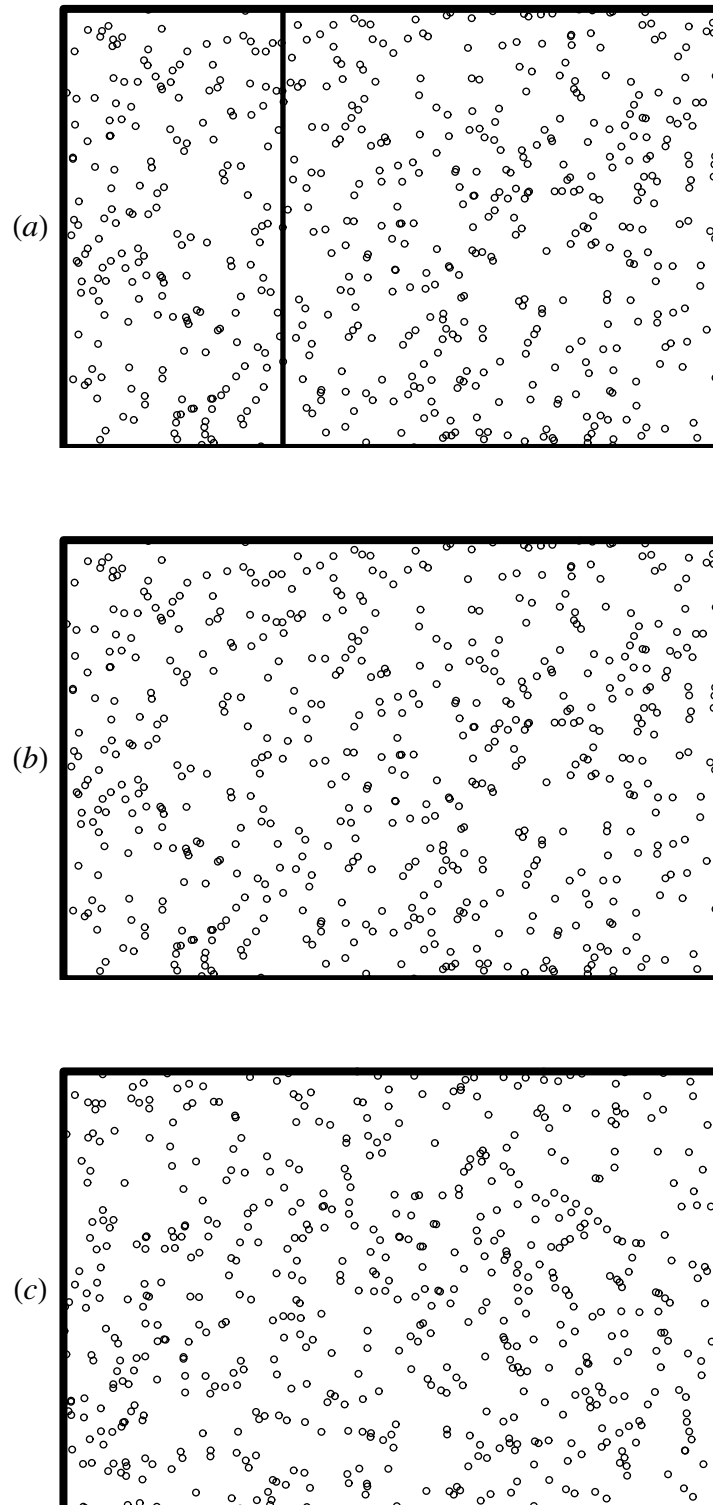


Fig. 17.2. El mismo experimento de la Fig. 17.1, pero ahora el gas de ambos lados del tabique es el mismo. Se ve que quitar o poner el tabique no altera el estado macroscópico del gas: se trata de procesos reversibles. El número total de microestados accesibles (y por lo tanto la entropía) es el mismo, con el tabique o sin el tabique.

El hecho de no apreciar el significado de la identidad de las partículas condujo a ciertas perplejidades a causa de las cuales el resultado (17.58) dio en llamarse la *paradoja de Gibbs*. En realidad no hay paradoja en ese resultado, ni contradicción con el resultado (17.56) para la mezcla de dos gases *diferentes*. Las moléculas, o son idénticas, o son diferentes. Según sea el caso, los

microestados del sistema se tienen que calcular de un modo, o de otro. No hay manera de pasar con continuidad de un caso al otro.

La distribución de velocidades de Maxwell

Podemos usar la expresión (17.17) de la función de partición traslacional de una molécula

$$Z_1^{\text{tr}} = V \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \quad (17.59)$$

para deducir varias propiedades del gas perfecto clásico. Para eso nos basamos en la expresión

$$P_s = \frac{1}{Z_1^{\text{tr}}} e^{-\beta \varepsilon_s^{\text{tr}}} = P_p = \frac{1}{V} \left(\frac{h^2}{2\pi mkT} \right)^{3/2} e^{-p^2/2mkT} \quad (17.60)$$

de la probabilidad que una molécula se encuentre en un particular estado traslacional de impulso \mathbf{p} . En la (17.60) pusimos $\varepsilon_s^{\text{tr}} = p^2/2m$. Por lo tanto la probabilidad que una molécula esté en un estado traslacional con impulso entre \mathbf{p} y $\mathbf{p} + d\mathbf{p}$ es

$$g(\mathbf{p})P_p = P_p f(\mathbf{p}) d\mathbf{p} \quad (17.61)$$

donde $f(\mathbf{p})$ es la densidad de estados en el espacio de los impulsos, dada por⁹

$$f(\mathbf{p}) = \frac{V}{h^3} \quad (17.62)$$

de modo que

$$P_p f(\mathbf{p}) d\mathbf{p} = \frac{1}{(2\pi mkT)^{3/2}} e^{-p^2/2mkT} d\mathbf{p} \quad (17.63)$$

Distribución de una componente de la velocidad

Puesto que $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$, la probabilidad que la velocidad de una molécula esté comprendida entre \mathbf{v} y $\mathbf{v} + d\mathbf{v}$ vale

$$P_v f(\mathbf{v}) d\mathbf{v} = \frac{m^3}{(2\pi mkT)^{3/2}} e^{-mv^2/2kT} d\mathbf{v} \quad (17.64)$$

donde $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$. Nos interesa ahora la probabilidad $P(v_x)dv_x$ que una componente de la velocidad, digamos v_x , esté en el intervalo $(v_x, v_x + dv_x)$ cualquiera sea el valor de las otras componentes. Para calcular $P(v_x)$ tenemos que integrar la (17.64) sobre todos los valores posibles de v_y y v_z :

$$P(v_x) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-mv_x^2/2kT} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-mv_y^2/2kT} dv_y \int_{-\infty}^{\infty} e^{-mv_z^2/2kT} dv_z \quad (17.65)$$

⁹ Ver el Capítulo 9 de *Introducción a la Mecánica Cuántica*.

Recordando que

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \quad (17.66)$$

se obtiene la distribución de velocidad como

$$P(v_x) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} \quad (17.67)$$

Para $P(v_y)$ y $P(v_z)$ se obtienen expresiones análogas. La distribución (17.67) es Gaussiana, y simétrica alrededor de $v_x = 0$ (Fig. 17.3). Por lo tanto el valor medio de v_x es nulo.

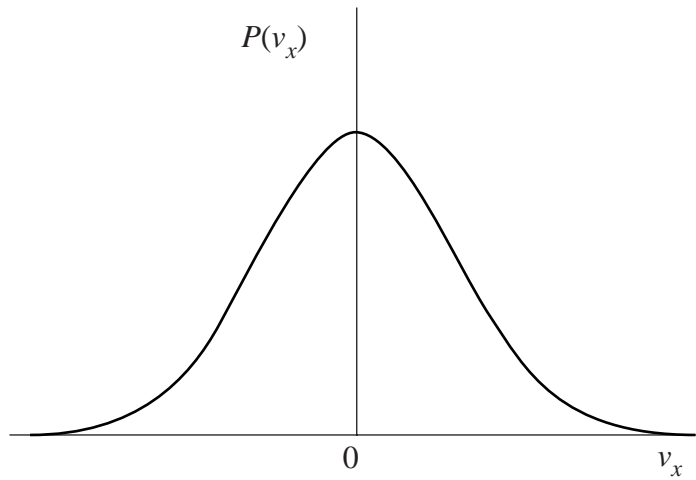


Fig. 17.3. Distribución $P(v_x)$ para una componente de la velocidad de una molécula.

La presión de un gas perfecto

Vamos a usar la distribución de velocidades (17.67) para calcular la presión de un gas perfecto, recuperando así nuestro resultado (17.36). En Mecánica de Fluidos la presión se define como la cantidad de movimiento que se transfiere en la unidad de tiempo a través de una superficie unidad en el seno del fluido (Fig. 17.4). Sea una superficie unitaria perpendicular al eje x . Si n es el número de moléculas por unidad de volumen, el número de moléculas por unidad de volumen con v_x entre v_x y $v_x + dv_x$ es $nP(v_x)dv_x$. Toda molécula de éstas que esté a una distancia de la superficie igual o menor que v_x la atraviesa en la unidad de tiempo (si v_x es positivo, de izquierda a derecha, y si v_x es negativo de derecha a izquierda), de modo que en total $nv_xP(v_x)dv_x$ moléculas cruzan la superficie por unidad de tiempo. Cada una de ellas transporta la cantidad de movimiento mv_x . Por lo tanto la cantidad de movimiento transportada en la unidad de tiempo a través de la superficie, debido a las moléculas con v_x entre v_x y $v_x + dv_x$ es $nmv_x^2P(v_x)dv_x$. El valor de la presión se obtiene integrando sobre todos los valores de v_x :

$$p = nm \int_{-\infty}^{+\infty} v_x^2 P(v_x) dv_x = nm \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} v_x^2 e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} dv_x \quad (17.68)$$

Si recordamos que

$$\int_{-\infty}^{+\infty} x^2 e^{-\alpha x^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha^3}} \quad (17.69)$$

vemos que de la (17.68) se obtiene

$$p = nkT = \frac{NkT}{V} \quad (17.70)$$

que es la ecuación de estado (17.36) del gas ideal.

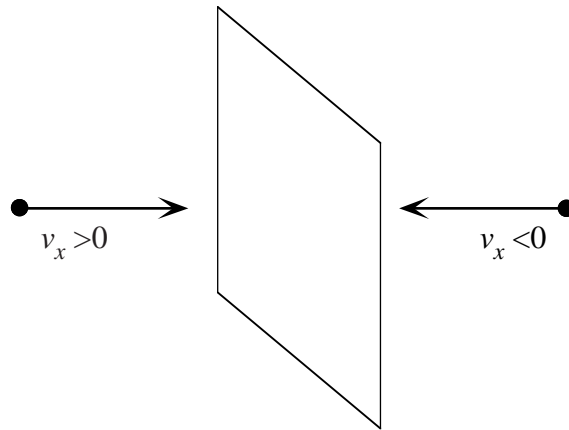


Fig. 17.4. Cálculo de la presión de un gas ideal a partir de la distribución de velocidad.

La distribución del módulo de la velocidad

En base a los resultados anteriores sabemos que la probabilidad que una molécula cualquiera tenga una velocidad comprendida en el intervalo $(v, v + dv)$ está dada por:

$$\begin{aligned} P(\mathbf{v})d\mathbf{v} &= P(v_x)dv_x P(v_y)dv_y P(v_z)dv_z = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2kT}} dv_x dv_y dv_z \\ &= \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv_x dv_y dv_z \end{aligned} \quad (17.71)$$

Queremos calcular ahora la probabilidad $P(v)dv$ que v esté en el intervalo $(v, v + dv)$. O sea, la probabilidad que la velocidad de la molécula tenga una magnitud dada, sin importarnos en que dirección se mueve. Observando la (17.71) vemos que $P(\mathbf{v})$ depende solamente de la magnitud de la velocidad. Por lo tanto, basta expresar $dv_x dv_y dv_z$ en términos de v y dv . Es fácil ver, tomando coordenadas polares (v, θ, ϕ) en el espacio de las velocidades, que

$$dv_x dv_y dv_z = v^2 \sin\theta dv d\theta d\phi \quad (17.72)$$

Luego, sustituyendo en (17.71) obtenemos:

$$P(v, \theta, \phi) dv d\theta d\phi = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \sin\theta dv d\theta d\phi \quad (17.73)$$

Integrando esta expresión sobre θ y ϕ resulta:

$$P(v)dv = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv \int_{\theta=0}^{\pi} \sin\theta d\theta \int_{\phi=0}^{2\pi} d\phi \quad (17.74)$$

de modo que finalmente

$$P(v)dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv \quad (17.75)$$

La (17.75) es la *distribución de Maxwell* de la magnitud de la velocidad. Introduciendo la cantidad sin dimensiones $\sigma^2 = mv^2/2kT$ podemos escribir la (17.75) en la forma universal

$$P(\sigma)d\sigma = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \sigma^2 e^{-\sigma^2} d\sigma \quad (17.76)$$

que se representa en la Fig. 17.5.

Corresponde señalar aquí que los presentes resultados acerca de la distribución de velocidad no se limitan a los gases perfectos. Como veremos en el Capítulo 18, las distribuciones (17.67) y (17.75), así como los demás resultados que se derivan de ellas valen también para las moléculas de líquidos y sólidos, siempre y cuando los movimientos traslacionales de las mismas se puedan tratar clásicamente.

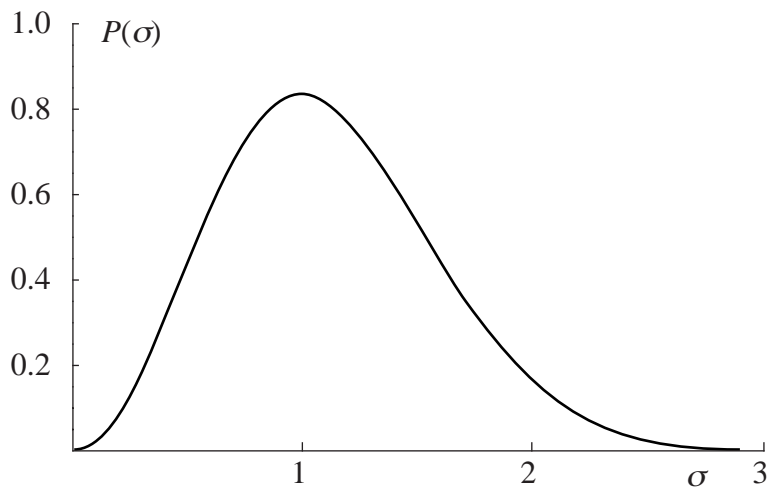


Fig. 17.5. Distribución de probabilidad $P(\sigma)$ del módulo de la velocidad de una molécula. El valor más probable v_m del módulo de la velocidad corresponde al máximo de $P(v)$ y vale

$$v_m = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \quad (17.77)$$

La magnitud media \bar{v} de la velocidad es

$$\bar{v} = \int_0^{\infty} v P(v) dv = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{2kT}{m}} \cong 1.128 v_m \quad (17.78)$$

El valor medio del cuadrado del módulo de la velocidad, $\overline{v^2}$ (que *no* es igual al cuadrado de \bar{v}) es útil para calcular la energía cinética media. Su valor es:

$$\overline{v^2} = \int_0^{\infty} v^2 P(v) dv = \frac{3kT}{m} \quad (17.79)$$

La raíz cuadrada $\sqrt{\overline{v^2}}$ es el valor medio cuadrático v_{rms} del módulo, y su expresión es

$$v_{\text{rms}} = \left(\overline{v^2}\right)^{1/2} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \cong 1.225 v_m \quad (17.80)$$

La magnitud de estas velocidades características se puede calcular si se conoce $\sqrt{kT/m}$ o $\sqrt{RT/M}$. Para $T = 0^\circ\text{C} \cong 273^\circ\text{K}$, y puesto que M varía entre 2 y 200 al pasar del elemento más liviano al más pesado, estas velocidades pueden variar en un orden de magnitud alrededor de 5×10^4 cm/s para todo elemento, sea éste sólido, líquido o gas a la temperatura ambiente.

El valor medio \bar{T} de la energía cinética de la molécula es

$$\bar{T} = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} kT \quad (17.81)$$

como ya obtuvimos en la ec. (17.19). Dijimos entonces que este resultado es un caso especial del *Teorema de la Equipartición de la Energía*, que estudiaremos más adelante. Dada su importancia, deduciremos la (17.81) por otra vía. En vez de calcular directamente $\overline{v^2}$, calcularemos los valores medios de v_x^2 , v_y^2 y v_z^2 , puesto que podemos sumar esos valores medios ya que las componentes de la velocidad son variables independientes, de modo que

$$\overline{v^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2} \quad (17.82)$$

El valor medio de v_x^2 está dado por

$$\overline{v_x^2} = \int_{-\infty}^{+\infty} v_x^2 P(v_x) dv_x = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} v_x^2 e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} dv_x \quad (17.83)$$

Esta integral ya la encontramos al calcular la presión de un gas ideal. Usando la (17.66) resulta

$$\overline{v_x^2} = kT/m \quad (17.84)$$

La energía cinética media asociada con la componente x de la velocidad es entonces

$$\bar{T}_x = \frac{1}{2} kT \quad (17.85)$$

Expresiones análogas se obtienen para las energías cinéticas medias asociadas con las componentes y , z de la velocidad, de modo que

$$\bar{T} = \bar{T}_x + \bar{T}_y + \bar{T}_z = \frac{3}{2} kT \quad (17.86)$$

en acuerdo con la (17.81).

Distribución de energía de un gas perfecto en un baño térmico

En el Capítulo 16 consideramos las fluctuaciones de la energía de un sistema en equilibrio en un baño calorífico a una temperatura T . En esa oportunidad afirmamos que la densidad de estados $f(E)$ de un sistema de muchas partículas ($N \approx N_0$) es una función que crece muy rápidamente con E , y que de resultas de ello la probabilidad (16.17) que el sistema se encuentre en un macroestado de energía E , dada por

$$P(E)dE = \frac{1}{Z} f(E)e^{-\beta E} dE \quad (17.87)$$

tiene un máximo muy agudo. En particular, dijimos que para un gas ideal $f(E) \propto E^{3N/2-1}$. Vamos a probar ahora esta última afirmación.

La función de partición (17.5) se puede escribir como

$$Z(T, V, N) = Z_{\text{tr}}(T, V, N)Z_{\text{in}}(T, N) \quad (17.88)$$

donde

$$Z_{\text{tr}}(T, V, N) = \frac{1}{N!} [Z_{\text{tr}}^1(T, V)]^N \quad (17.89)$$

y $Z_{\text{in}}(T, N) = [Z_{\text{in}}^1(T)]^N$. Consideraremos solamente la energía traslacional y por lo tanto no nos preocuparemos por los movimientos internos. Escribimos la (17.15) en la forma

$$Z_{\text{tr}}^1 = \int_0^{\infty} f(\varepsilon)e^{-\beta\varepsilon} d\varepsilon = \frac{V}{h^3} \int_0^{\infty} e^{-\beta p^2/2m} d^3\mathbf{p} \quad (17.90)$$

Luego

$$Z_{\text{tr}}(T, V, N) = \frac{V^N}{h^{3N} N!} \int_0^{\infty} e^{-\beta \sum_{i=1}^N p_i^2/2m} d^3\mathbf{p}_1 \dots d^3\mathbf{p}_N \quad (17.91)$$

Aquí

$$\sum_{i=1}^N p_i^2/2m = E_{\text{tr}} \quad (17.92)$$

es la energía cinética traslacional total del gas, por lo tanto

$$Z_{\text{tr}} = \frac{V^N}{h^{3N} N!} \int_0^{\infty} e^{-\beta E_{\text{tr}}} d^3\mathbf{p}_1 \dots d^3\mathbf{p}_N \quad (17.93)$$

Queremos ahora comparar esta expresión con la definición (16.16) de la función de partición, que podemos escribir como

$$Z_{\text{tr}} = \sum_i g(E_i) e^{-\beta E_i} = \int f_N(E_{\text{tr}}) e^{-\beta E_{\text{tr}}} dE_{\text{tr}} \quad (17.94)$$

ya que la suma se puede transformar en una integral puesto que los niveles E_i están muy próximos. Usamos aquí la notación $f_N(E_{tr})$ para que la densidad de niveles del sistema de N moléculas no se confunda con la densidad de niveles $f(\varepsilon) \equiv f_1(\varepsilon)$ para una única molécula. Para hacer la comparación escribimos los \mathbf{p}_i en términos de los vectores sin dimensiones \mathbf{x}_i dados por

$$\mathbf{x}_i = \mathbf{p}_i / \sqrt{2mE_{tr}} \quad (17.95)$$

Introduciendo (17.95) en la (17.93) tenemos que

$$Z_{tr} = \frac{V^N (2m)^{3N/2}}{h^{3N} N!} \int_0^\infty E_{tr}^{3N/2} e^{-\beta E_{tr}} d^3 \mathbf{x}_1 \dots d^3 \mathbf{x}_N \quad (17.96)$$

Contando los factores de E_{tr} en esta expresión concluimos que la (17.96) equivale a

$$Z_{tr} = A \int_0^\infty E_{tr}^{3N/2-1} e^{-\beta E_{tr}} dE_{tr} \quad (17.97)$$

donde la constante A tiene dimensiones de (energía) $^{-3N/2}$ y surge de los factores constantes de la (17.96) y de integraciones sobre variables diferentes de E_{tr} . Comparando la (17.97) con la (17.94) encontramos que

$$f_N(E_{tr}) = A E_{tr}^{\frac{3N}{2}-1} \quad (17.98)$$

Se puede notar que si $N = 1$ la (17.98) da la dependencia correcta con $\sqrt{\varepsilon}$ de la densidad de niveles de energía de una partícula (ec. (17.16)).

El número de estados con $E_{tr} \leq E$ es

$$n(E) = A \int_0^E f_N(E') dE' = \text{cte.} \times E^{3N/2} \quad (17.99)$$

donde omitimos la constante de integración $n(0) = 1$ porque en la práctica es despreciable.

En vista de estos resultados la probabilidad que el sistema tenga una energía traslacional comprendida entre E_{tr} y $E_{tr} + dE_{tr}$ es

$$P(E_{tr}) dE_{tr} = C E_{tr}^{3N/2-1} e^{-\beta E_{tr}} dE_{tr} \quad (17.100)$$

donde la constante C se determina pidiendo que

$$\int_0^\infty P(E_{tr}) dE_{tr} = 1 \quad (17.101)$$

Es fácil verificar que para valores grandes de N , $P(E_{tr})$ tiene un máximo muy agudo alrededor del valor medio

$$\bar{E}_{tr} = \int_0^\infty E_{tr} P(E_{tr}) dE_{tr} = \frac{3}{2} NkT \quad (17.102)$$

y que las fluctuaciones alrededor de dicho valor medio son muy pequeñas, pues

$$\frac{\Delta E_{\text{tr}}}{\bar{E}_{\text{tr}}} = \sqrt{\frac{2}{3N}} \approx 10^{-12} \sqrt{\frac{N_0}{N}} \quad (17.103)$$

resultado éste que es congruente con la (16.23) que obtuvimos en el Capítulo anterior.

El lector puede observar que para una molécula, la distribución de probabilidad $P(\varepsilon)$ (esencialmente, la distribución de Maxwell (17.75)) es ancha, lo que significa que las fluctuaciones alrededor del valor medio son grandes. A medida que N se hace grande, la distribución de probabilidad (17.100) se hace más y más angosta.

18. LA ESTADÍSTICA CLÁSICA Y LA EQUIPARTICIÓN DE LA ENERGÍA

En el Capítulo 17 mostramos que en el régimen clásico las velocidades de las moléculas de un gas perfecto en equilibrio térmico a la temperatura T cumplen con la distribución de Maxwell, y que cada grado de libertad traslacional de la molécula aporta una energía media igual a $\frac{1}{2}kT$, tal como predice el Teorema de Equipartición. Estos resultados, que encontramos en el contexto de la estadística del gas perfecto, tienen un ámbito de validez más general, pues se cumplen para todo sistema (sólido, líquido o gas) con tal que se lo pueda tratar clásicamente. En este Capítulo trataremos las aplicaciones de la Mecánica Estadística clásica a estos sistemas más generales. Por lo tanto vamos a suponer que nuestro sistema de N moléculas en equilibrio térmico se puede describir por medio de la Mecánica Clásica. Sabemos que para que esto sea posible se deben cumplir las dos condiciones que mencionamos en el Capítulo 17, esto es:

- que se puedan despreciar los efectos de interferencia cuántica que establecen correlaciones entre las partículas, y
- que la densidad de niveles sea muy grande, para que las sumas que aparecen en la función de partición se puedan reemplazar por integrales, o en otras palabras, para que la energía se pueda tratar como una variable continua.

Cuando se trata de los grados de libertad traslacionales el cumplimiento de la primera de estas condiciones garantiza el cumplimiento de la segunda, pero esto no es cierto para los grados de libertad internos de las moléculas¹. Veremos que la segunda condición limita muy severamente la aplicación de la estadística clásica a los movimientos internos, lo cual lleva a que el Teorema de Equipartición no predice correctamente las capacidades caloríficas de sólidos y gases. Este fracaso, que también se manifiesta cuando se intenta calcular la distribución espectral de la radiación de cuerpo negro a partir del Teorema de Equipartición, es el síntoma de una falencia básica de la Física Clásica, y la solución de la crisis resultante se encuentra en la Teoría Cuántica. Mostraremos cómo llegó Planck al paso fundamental que dio origen a esa teoría: la cuantificación de la energía. Veremos luego que la Teoría Cuántica permite predecir satisfactoriamente las capacidades caloríficas de sólidos y gases.

Consideraciones generales

De acuerdo con la Mecánica Clásica, los microestados del sistema se especifican asignando las posiciones $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N$ y las cantidades de movimiento $\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N$ de las N moléculas. Estas $6N$ variables definen un punto en el *espacio de las fases* del sistema, que tiene $6N$ dimensiones. La energía E_r del microestado r es función de las posiciones y las cantidades de movimiento de las N moléculas, esto es $E_r = E(\mathbf{r}_1^{(r)}, \dots, \mathbf{r}_N^{(r)}, \mathbf{p}_1^{(r)}, \dots, \mathbf{p}_N^{(r)})$. En equilibrio térmico la probabilidad $P(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{p}_N$ de encontrar que el sistema está en un microestado con \mathbf{r}_1 en el intervalo $(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1 + d\mathbf{r}_1)$, ... , \mathbf{r}_N en el intervalo $(\mathbf{r}_N, \mathbf{r}_N + d\mathbf{r}_N)$, \mathbf{p}_1 en el intervalo $(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_1 + d\mathbf{p}_1)$, ... y finalmente \mathbf{p}_N en el intervalo $(\mathbf{p}_N, \mathbf{p}_N + d\mathbf{p}_N)$, está dada por la distribución de Boltzmann

$$P(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{p}_N \sim e^{-\beta E(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N)} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{p}_N \quad (18.1)$$

¹ Para que estas consideraciones no lleven a confusión al tratar la materia condensada, aclararemos que en el presente contexto cuando se estudia un cristal para calcular su capacidad calorífica, los movimientos de las moléculas del mismo se interpretan como *movimientos internos* de una única partícula (el cristal) sin grados de libertad traslacionales. Veremos que la segunda de las condiciones arriba mencionadas juega un rol importante en este caso.

La energía se divide en contribuciones independientes, porque la energía potencial \mathcal{V} depende sólo de las *posiciones* de las moléculas, mientras que la energía cinética \mathcal{T} depende sólo de sus cantidades de movimiento (o sus *velocidades*). Luego P se expresa como el producto de dos grupos de términos completamente independientes:

$$P(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{p}_N \propto e^{-\beta\mathcal{V}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \times e^{-\beta\mathcal{T}(\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N)} d\mathbf{p}_1 \dots d\mathbf{p}_N \quad (18.2)$$

Esto lleva a resultados de aplicación general, que *siempre y cuando se cumplan las leyes de la física clásica* valen para cualquier estado de la materia, tanto sólido como líquido o gaseoso.

Los términos de energía potencial suelen ser muy complicados, pues en un sistema de N moléculas cada una de ellas (en principio) interactúa con todas las demás. Luego a menos de introducir hipótesis demasiado simplificadoras, es difícil tratar los términos de energía potencial de sistemas de moléculas que interactúan como los líquidos, los sólidos y los gases densos. Por otra parte, incluso cuando las interacciones entre moléculas son fuertes, la energía cinética es *siempre* igual a la suma de las energías cinéticas individuales, cada una de las cuales depende de las componentes de la velocidad de una única partícula. Entonces el correspondiente factor de Boltzmann es *siempre* un producto de términos sencillos.

Generalidad de la distribución de Maxwell de la velocidad

Si no nos interesa la distribución espacial de las moléculas del sistema, podemos integrar la (18.2) sobre todo el volumen del mismo y resulta

$$P(\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N) d\mathbf{p}_1 \dots d\mathbf{p}_N \propto e^{-\beta\mathcal{T}(\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N)} d\mathbf{p}_1 \dots d\mathbf{p}_N = \prod_i P(\mathbf{p}_i) d\mathbf{p}_i \quad (18.3)$$

donde $P(\mathbf{p})d\mathbf{p}$ es la probabilidad que la cantidad de movimiento de *una* molécula esté en el intervalo $(\mathbf{p}, \mathbf{p} + d\mathbf{p})$. Indicando con m la masa de la molécula podemos escribir

$$P(\mathbf{p})d\mathbf{p} \propto e^{-\beta \frac{\mathbf{p}^2}{2m}} d\mathbf{p} = e^{-\frac{mv^2}{2kT}} d\mathbf{v} = e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} dv_x e^{-\frac{mv_y^2}{2kT}} dv_y e^{-\frac{mv_z^2}{2kT}} dv_z \quad (18.4)$$

La probabilidad que la componente x de la velocidad de la molécula esté en el intervalo $(v_x, v_x + dv_x)$ es entonces

$$P(v_x)dv_x = A e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} dv_x \quad (18.5)$$

donde la constante A se determina pidiendo que la probabilidad que v_x esté comprendida entre $-\infty$ y $+\infty$ sea igual a la unidad. Recordando que

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \quad (18.6)$$

se obtiene $A = (m/2\pi kT)^{1/2}$, de modo que la distribución de velocidad es

$$P(v_x) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} \quad (18.7)$$

como ya obtuvimos en el Capítulo 17 al estudiar el comportamiento del gas perfecto clásico.

Para $P(v_y)$ y $P(v_z)$ resultan expresiones análogas. Del mismo modo podemos calcular la distribución del módulo de la velocidad y se obtiene una expresión idéntica a la (17.75):

$$P(v)dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv \quad (18.8)$$

La (18.8) es la *distribución de Maxwell* de la magnitud de la velocidad. Análogamente volvemos a obtener las expresiones (17.77)-(17.80) para el valor más probable v_m , la magnitud media \bar{v} , el valor medio de v^2 y el valor medio cuadrático de v . Como dijimos en el Capítulo 17, a la temperatura ambiente estas velocidades características están comprendidas dentro de un orden de magnitud alrededor de 5×10^4 cm/s para todo elemento sólido, líquido o gas.

El valor medio \bar{T} de la energía cinética de una molécula es

$$\bar{T} = \frac{1}{2} m \bar{v}^2 = \frac{3}{2} kT \quad (18.9)$$

como ya obtuvimos en el Capítulo 17 para el gas perfecto clásico.

La equipartición de la energía

Consideremos el factor de Boltzmann para una partícula de un sistema en equilibrio térmico. La energía E de la partícula se divide en energía cinética y potencial, que dependen de variables diferentes e independientes, y vimos que separando esas variables se pueden deducir algunos resultados útiles. Por ejemplo acabamos de mostrar que la energía cinética media de traslación de una molécula es $3kT/2$, por lo tanto si el sistema consta de N moléculas en equilibrio térmico a la temperatura T , la energía cinética media total de traslación es $3NkT/2$, y depende sólo de la temperatura. Veremos ahora que este resultado es un caso especial de un teorema más general, que es uno de los resultados más importantes de la física clásica.

Cabe señalar que todavía no tratamos todas las formas de energía de una molécula. Supondremos que no hay campos eléctricos ni magnéticos; si bien esto restringe algo nuestros resultados, éstos seguirán siendo de gran importancia. Hasta ahora la única energía que usamos en los cálculos es la energía cinética de traslación del centro de masa de la molécula, que se expresa como

$$T = T_x + T_y + T_z \quad , \quad T_x = \frac{1}{2} m v_x^2 \quad , \quad \text{etc.} \quad (18.10)$$

pero una molécula de tamaño finito puede tener también energía cinética de rotación, y si consta de más de un átomo puede tener energía cinética y potencial asociada con sus vibraciones internas². Del mismo modo, una molécula de la red cristalina de un sólido tiene energía cinética y potencial debido a las oscilaciones que realiza alrededor de su posición de equilibrio. El procedimiento riguroso para tratar estos casos parte de escribir el Hamiltoniano de la molécula, es decir la expresión de su energía en términos de oportunas coordenadas generalizadas y de los correspondientes impulsos canónicamente conjugados. Nosotros usaremos algunos resultados sin demostración, y usaremos velocidades en lugar de impulsos.

² En principio habría que considerar también la energía asociada con las excitaciones electrónicas, e incluso aquella asociada con las excitaciones nucleares. Sin embargo se puede ver que estos grados de libertad internos no juegan un rol significativo, puesto que las energías de los mismos son siempre mucho mayores que kT .

Consideremos primero las rotaciones. La energía de rotación de un rotor rígido se escribe

$$E_{rot} = T_{rot} = \frac{1}{2} I_1 \omega_1^2 + \frac{1}{2} I_2 \omega_2^2 + \frac{1}{2} I_3 \omega_3^2 \quad (18.11)$$

donde I_1, I_2, I_3 son los momentos principales de inercia y $\omega_1, \omega_2, \omega_3$ son las componentes de la velocidad angular respecto de los correspondientes ejes principales (que son perpendiculares entre sí). Clásicamente cada componente de $\boldsymbol{\omega}$ puede tomar cualquier valor entre $-\infty$ y $+\infty$. Esta energía es puramente cinética, y no consideraremos energía potencial que dependa de la orientación del cuerpo. Luego si una molécula de un gas ideal se puede considerar como un rotor rígido, su energía está constituida por 6 términos: tres asociados a las traslaciones del centro de masa (de la forma $\frac{1}{2} m v_x^2$, etc.) y los otros tres (del tipo $\frac{1}{2} I_1 \omega_1^2$, etc.) asociados a las rotaciones.

Consideremos ahora un oscilador armónico simple lineal: por ejemplo una partícula que oscila a lo largo de una línea alrededor de una posición de equilibrio, o un par de partículas que oscilan alrededor de su centro de masa. El estado del oscilador está especificado por la posición ξ y la velocidad $\dot{\xi}$. La energía de la oscilación tiene una parte cinética y una parte potencial:

$$E_{vib} = \frac{1}{2} m \dot{\xi}^2 + \frac{1}{2} \alpha \xi^2 \quad (18.12)$$

donde α indica la fuerza de restitución por unidad de desplazamiento. La expresión de la energía de una partícula que puede oscilar en tres dimensiones, como una molécula en la red de un cristal, tiene tres grupos de términos del tipo (18.12). Clásicamente tanto las velocidades como los desplazamientos pueden tomar todos los valores de $-\infty$ a $+\infty$.

Observemos que todos los términos que aparecen en las (18.10)-(18.12) son del tipo

$$E = \frac{1}{2} a \lambda^2 \quad (18.13)$$

donde λ es una velocidad o una coordenada (generalizadas) y a es un parámetro que no depende de λ . Términos de esta clase se denominan *grados de libertad* en Mecánica Estadística³. Si existen f términos del tipo (18.13) se dice que la partícula tiene f grados de libertad. Debido a la similitud de la forma de estos términos, es obvio que las λ se distribuyen de la misma manera que las componentes v_x, v_y, v_z de la velocidad de traslación. Por lo tanto, la probabilidad que λ esté en el intervalo $(\lambda, \lambda + d\lambda)$ es

$$P(\lambda) d\lambda = \left(\frac{a}{2\pi kT} \right)^{1/2} e^{-\frac{a\lambda^2}{2kT}} d\lambda \quad (18.14)$$

y entonces

$$\overline{\lambda^2} = \int_{-\infty}^{\infty} \lambda^2 P(\lambda) d\lambda = \left(\frac{a}{2\pi kT} \right)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} \lambda^2 e^{-\frac{a\lambda^2}{2kT}} d\lambda = \frac{kT}{a} \quad (18.15)$$

³ Es habitual en Mecánica Estadística utilizar la frase “número de grados de libertad” para indicar el número de términos de la forma (18.13) en la expresión de la *energía* de una partícula. Se debe notar que esta práctica está en conflicto con la definición más usual en la Mecánica, donde el número de grados de libertad se restringe al número de términos que aparecen en la expresión de la *energía cinética*.

En consecuencia

$$\bar{E} = \frac{1}{2} a \overline{\lambda^2} = \frac{1}{2} kT \quad (18.16)$$

Podemos expresar este resultado del modo siguiente:

Teorema de la Equipartición de la Energía:

En el equilibrio térmico cada grado de libertad, o sea cada término cuadrático en la expresión de la energía (de traslación, rotación, vibración, etc.) de una partícula aporta $\frac{1}{2}kT$ a la energía media. Por lo tanto un sistema de N partículas cada una con f grados de libertad tiene una energía media por partícula de $\frac{1}{2}fkT$ y una energía media total dada por

$$\bar{E} = \frac{1}{2} fNkT \quad (18.17)$$

Este es el resultado *clásico*, y significa que en el equilibrio térmico *todo modo posible de movimiento está excitado*.

La equipartición y el problema de los calores específicos

No hay forma de medir la energía media de cada molécula en una masa de material. Por lo tanto la evidencia de la validez del Teorema de Equipartición y de la Mecánica Clásica sobre la cual se basa es indirecta, y proviene de las mediciones de calores específicos. Veremos que el Teorema de Equipartición no tiene validez universal, debido a que la Mecánica Clásica no describe correctamente las vibraciones y rotaciones moleculares y tiene que ser reemplazada por la Mecánica Cuántica. La imposibilidad de predecir el valor observado de los calores específicos de los gases a partir del Teorema de Equipartición fue uno de los primeros síntomas de las falencias de la Mecánica Clásica. Del punto de vista teórico la cantidad que se calcula más fácilmente es

$$C_V = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V \quad (18.18)$$

porque a volumen constante las energías de interacción entre partículas se mantienen constantes. De acuerdo con la (18.17) la capacidad calorífica molar a volumen constante del sistema es

$$\tilde{c}_v = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{2} fRT \right) = \frac{1}{2} fR \quad (18.19)$$

Este es el resultado que surge del Teorema de Equipartición. La cantidad que se mide más fácilmente es C_p , pues es más simple trabajar a presión constante. Afortunadamente hay una relación termodinámica general (ec. (7.74)) entre C_p y C_V :

$$\tilde{c}_p - \tilde{c}_v = p\tilde{v}T\alpha_p\alpha_v = \tilde{v}T\alpha_p^2 / K_T \quad (18.20)$$

que nos permite comparar la teoría con los experimentos. Para un gas perfecto la (18.20) se reduce a

$$\tilde{c}_p - \tilde{c}_v = R \quad (18.21)$$

Puesto que es difícil medir las capacidades caloríficas de un gas, lo que se suele hacer es medir su razón en el límite de bajas densidades (recordar la ec. (7.95)), donde su comportamiento es ideal. Se determina entonces el exponente adiabático

$$\gamma = \tilde{c}_p / \tilde{c}_V = (f + 2) / f \quad (18.22)$$

y usando (18.21) se calcula \tilde{c}_V como

$$\tilde{c}_V = \frac{R}{\gamma - 1} \quad (18.23)$$

La capacidad calorífica molar de sólidos cristalinos

Mencionaremos primero los resultados para los sólidos. Según la (18.19) la capacidad calorífica molar de un sólido que tiene en cada punto de la red cristalina un sólo tipo de átomo (o ion, o molécula rígida) que puede oscilar armónicamente en tres direcciones ($f = 6$) tiene para todas las temperaturas el valor

$$\tilde{c}_V = 3R \quad (18.24)$$

o sea unos $25 \text{ J grados}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Esto es lo que predice el Teorema de Equipartición. A la temperatura ambiente la ley (18.24) se cumple para muchos elementos sólidos; esa fórmula fue descubierta empíricamente a principios del siglo XIX, y se conoce como la *Ley de Dulong y Petit*⁴. A bajas temperaturas, sin embargo, el calor específico medido es inferior al valor predicho por (18.24). Recordemos también que la (18.24) está en contradicción con la Tercera Ley, según la cual para $T \rightarrow 0$ se debe tener $\tilde{c}_V \rightarrow 0$.

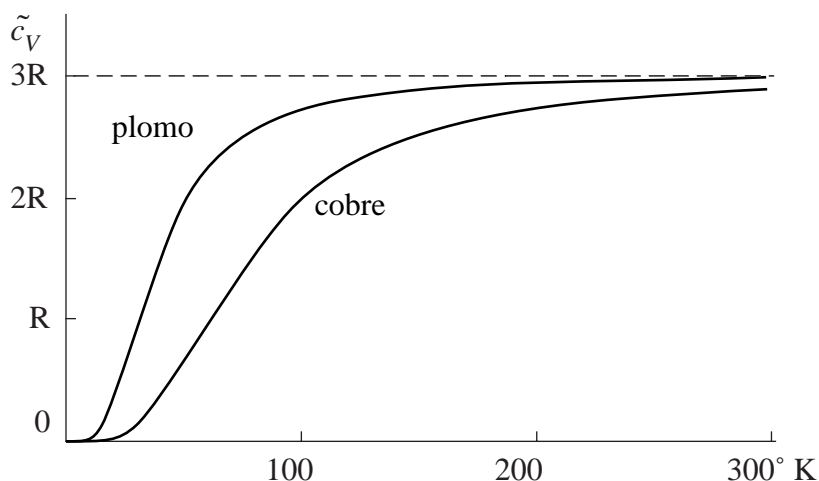


Fig. 18.1. Comportamiento de la capacidad calorífica molar de sólidos (a volumen constante) como función de la temperatura.

Las curvas experimentales tienen todas la misma forma (Fig. 18.1) y se pueden superponer cambiando las escalas de temperatura. Consideremos por ejemplo el cobre y el plomo. A altas tem-

⁴ Pierre-Louis Dulong y Alexis Thérèse Petit formularon esta ley en 1819. En su tiempo fue un resultado muy importante pues gracias a la misma se puede calcular el peso atómico de un elemento a partir del valor de su calor específico.

peraturas ambos tienen el calor específico molar $3R$ esperado. Pero ya a 300 °K el valor del cobre comienza a ser menor, a 150 °K cae rápidamente con la temperatura, y a 50 °K ya es muy pequeño. El comportamiento del plomo es similar pero la disminución de \tilde{c}_v ocurre a temperaturas más bajas. El diamante sigue el mismo tipo de curva, con la salvedad que \tilde{c}_v recién se aproxima a $3R$ para temperaturas cercanas a 2000 °K . En todos los casos el comportamiento a temperaturas bajas discrepa del que resulta de la equipartición, y concuerda con el que prevé la Tercera Ley. Para los sólidos se encuentra experimentalmente que cerca del cero absoluto

$$\tilde{c}_V = \alpha T^3 + \delta T \quad , \quad \alpha, \delta = \text{cte.} \quad (18.25)$$

El término cúbico se debe a las vibraciones de la red cristalina y para los aisladores eléctricos $\delta = 0$. Para los conductores eléctricos el término lineal representa el aporte de los electrones de conducción⁵ y domina para $T \rightarrow 0$.

La capacidad calorífica molar de los gases

Con los gases también se presentan discrepancias con lo que predice el Teorema de Equipartición. Puesto que los átomos tienen un tamaño finito, cada uno debe tener tres momentos principales de inercia. Luego, un átomo de un gas monoatómico tiene 6 grados de libertad (3 traslacionales y 3 rotacionales). De acuerdo con el Teorema de Equipartición, el gas debería tener $\tilde{c}_V = 3R$ y entonces $\gamma = \frac{4}{3} \approx 1.33$. Pero el helio, los otros gases raros, y el mercurio, que son todos monoatómicos, tienen valores de γ próximos a 1.67, de modo que $\tilde{c}_V = \frac{3}{2}R$. Todo ocurre como si los tres grados de libertad rotacionales no se excitaran.

El fracaso de la equipartición y la teoría cuántica

Hoy sabemos que el origen de los fracasos del Teorema de Equipartición es que para llegar al resultado crucial (18.16) se reemplazó la suma sobre los niveles de energía, que forman un conjunto discreto, por una integral. Esto es lícito sólo cuando la densidad de niveles es muy alta, condición que es fácil de cumplir para los niveles traslacionales de las moléculas de un gas, pero que muchas veces no se cumple para los niveles de energía de los estados de movimiento interno. En el caso de los sólidos la explicación de los valores pequeños de \tilde{c}_v a bajas temperaturas es que las frecuencias de vibración de átomos, moléculas e iones alrededor de sus posiciones de equilibrio son muy elevadas (cerca de 10^{12-13} Hz). Veremos en breve que según la Teoría Cuántica la energía de un oscilador de frecuencia ν puede tomar únicamente los valores discretos

$$nh\nu \quad , \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (18.26)$$

donde h es la constante de Planck⁶. Luego los niveles se caracterizan por el número cuántico n y la energía de oscilación sólo puede cambiar en cantidades discretas $\Delta E = h\nu$.

⁵ El cálculo de la contribución de los electrones al calor específico de un sólido conductor requiere emplear la estadística de Fermi-Dirac. El lector lo encontrará en el Capítulo 15 de *Introducción a la Mecánica Cuántica*.

⁶ La Teoría Cuántica de la que hablamos es la Teoría Cuántica Antigua (ver el Capítulo 5 de *Introducción a la Mecánica Cuántica*), hoy superada por la Mecánica Cuántica. Los niveles de energía de un oscilador armónico calculados a partir de la Mecánica Cuántica difieren de los que resultan de la (18.26) por un término adicional constante $h\nu/2$ (Capítulo 9 de *Introducción a la Mecánica Cuántica*). Pero esta diferencia es irrelevante para el cálculo de la capacidad calorífica. Para los cálculos de este Capítulo, la Teoría Cuántica Antigua es satisfactoria.

Recordando que $h \approx 6.62 \times 10^{-34} \text{ Js} \approx 4 \times 10^{-15} \text{ eVs}$ resulta $h\nu \approx 7 \times 10^{-22} \text{ J} = 0.004 \text{ eV}$ para frecuencias de 10^{12} Hz . A temperaturas muy bajas, esto es, cuando kT es pequeño respecto de $h\nu$, el factor $\exp(-h\nu/kT)$, que representa el cociente entre las probabilidades que el oscilador esté en el estado $n+1$ y que esté en el estado n es muy pequeño. En la práctica cuando $kT \ll 0.004 \text{ eV}$ (que equivalen⁷ a $\approx 46 \text{ °K}$) los osciladores sólo pueden vibrar en el estado más bajo ($n=0$, también llamado *estado fundamental*). Por lo tanto la energía de oscilación no se puede modificar por un cambio de temperatura, por eso el calor específico es muy pequeño y se anula en el cero absoluto. En cambio a temperaturas más elevadas, digamos en este caso 400 °K , el hecho que los niveles de energía vibracionales sean discretos modifica muy poco la energía media de los osciladores y se cumple la ley clásica. En sustancias duras como el diamante, o en cristales iónicos, las frecuencias de vibración son unas 10 - 15 veces mayores y por ese motivo los calores específicos son muy bajos incluso a temperatura ambiente.

De modo semejante para explicar los calores específicos inesperadamente bajos de los gases a temperaturas ordinarias es preciso invocar que la energía de rotación de un cuerpo está cuantificada: únicamente puede tomar valores discretos y sólo puede cambiar en cantidades discretas. En el helio (monoatómico), los intervalos ΔE entre los niveles rotacionales son de unos 10 eV: esa es la mínima energía de rotación que puede tener un átomo de helio. Si la energía promedio es mucho menor que esa cantidad, es extremadamente improbable que pueda haber alguna rotación. Puesto que $kT \approx 0.026 \text{ eV}$ a la temperatura ambiente, es evidente que no habrá ninguna rotación de los átomos. En el mercurio (también monoatómico), los intervalos de energía entre los niveles rotacionales son dos órdenes de magnitud menores que los del helio, pero aún así a la temperatura ambiente la energía térmica no alcanza para excitar las rotaciones de una cantidad apreciable de átomos. Por lo tanto en ambos casos solamente están disponibles los tres grados de libertad traslacionales, y por eso la razón de los calores específicos es $5/3$. Estos son sólo algunos ejemplos. También hay discrepancias con la equipartición en el caso de los gases diatómicos, pero no vamos a entrar en detalles para no alargar esta exposición.

En general, entonces, la equipartición no se cumple para aquellas combinaciones de valores de la temperatura y del espaciado de los niveles de energía para las cuales $\Delta E \gg kT$. Viceversa, cuando $\Delta E \ll kT$, el correspondiente grado de libertad se puede excitar y aporta $\frac{1}{2}kT$ a la energía total.

Antes de ver como la cuantificación de la energía permite resolver las dificultades de la teoría de los calores específicos de sólidos y gases, conviene discutir la teoría de la radiación de cuerpo negro dado que fue a partir de esos estudios que se originó la Teoría Cuántica.

La teoría de Planck de la radiación de cuerpo negro

Antecedentes

El problema de la densidad de energía de la radiación de cuerpo negro, que ya mencionamos en el Capítulo 15, es del mismo carácter que los que acabamos de comentar en relación con las capacidades caloríficas, y el comportamiento real de la radiación tiene una explicación semejante. En efecto, cada uno de los modos de oscilación del campo electromagnético está cuantificado, y su energía sólo puede tomar valores *discretos* de acuerdo con la (18.26), múltiplos enteros del

⁷ Frecuentemente se suele expresar la temperatura en eV (electrón-Volts). La equivalencia es: $1 \text{ eV} = kT$ para $T = 11600 \text{ °K}$.

cuanto $h\nu$. Por lo tanto a una dada temperatura T y para frecuencias tales que $h\nu \gg kT$, el factor de Boltzmann $\exp(-h\nu/kT)$ es despreciable y las oscilaciones de esas frecuencias no se excitan. Por ese motivo la distribución espectral $u(\nu, T)$ tiende rápidamente a cero en el dominio de frecuencias altas. En cambio a frecuencias bajas (cuando $h\nu \ll kT$) la teoría clásica reproduce correctamente el comportamiento de $u(\nu, T)$, como veremos en breve.

Es interesante recordar de que manera Planck llegó a fines de 1900 a su famosa hipótesis, que dio origen a la Teoría Cuántica⁸. En esa época (ver Capítulo 15) se conocía la *Ley de Wien*, que se deduce a partir de argumentos puramente termodinámicos, y que establece que

$$u(\nu, T) = c_1 \nu^3 g(c_2 \nu/T) \quad , \quad c_1, c_2 = \text{cte.} \quad (18.27)$$

donde g es una función desconocida. La (18.27) implica que el máximo de $u(\nu, T)$ ocurre para una frecuencia ν_m que es proporcional a la temperatura, esto es $\nu_m \sim T$. Por otra parte las mediciones de $u(\nu, T)$ que se conocían antes de 1900 cubrían solamente el rango de altas frecuencias situado a la derecha del máximo de $u(\nu, T)$ que se aprecia en la Fig. 18.2.

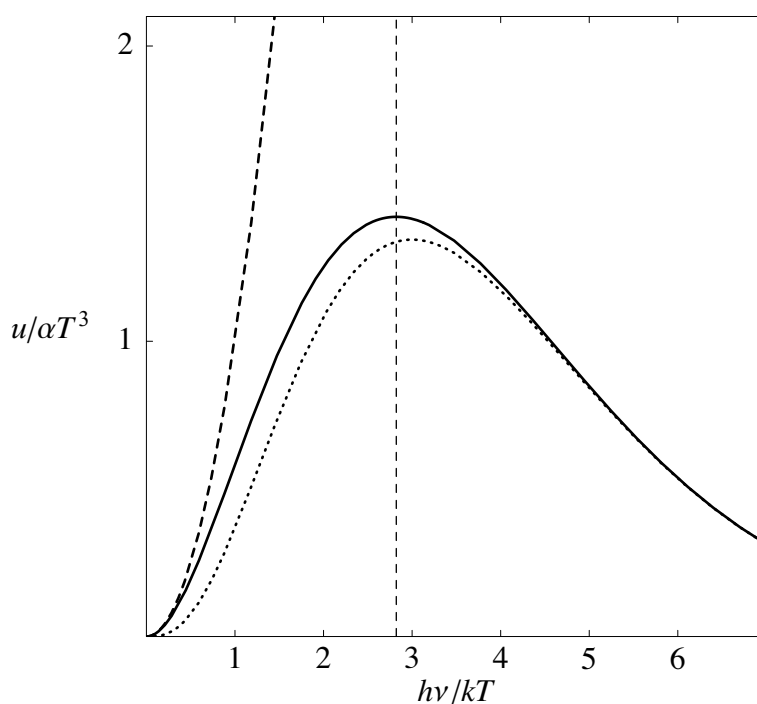


Fig. 18.2. Distribución espectral $u(\nu, T)$ de la radiación de cuerpo negro. Con la línea llena se indica el resultado experimental. La línea de puntos corresponde a la fórmula empírica (18.28) de Wien y la línea de trazos muestra el resultado (18.54) de Rayleigh-Jeans, que deriva del Teorema de Equipartición. La línea vertical indica la posición del máximo de $u(\nu, T)$, que ocurre para $h\nu/kT \approx 2.82$.

⁸ El lector notará que el desarrollo histórico de los conceptos que vamos a relatar ahora sigue un camino inverso al recorrimos en el Capítulo 17. Allí partimos de los conceptos cuánticos para llegar al límite clásico. Naturalmente Planck no podía proceder así en 1900, y tuvo que seguir el camino inverso para inferir las propiedades cuánticas que hacen falta para obtener la distribución espectral correcta.

En base a los resultados entonces conocidos Wien propuso en 1896 la fórmula empírica:

$$u(\nu, T) = c_1 \nu^3 e^{-c_2 \nu / T} \quad , \quad c_1, c_2 = \text{cte.} \quad (18.28)$$

que tiene la forma (18.27) y por lo tanto cumple la Ley de Wien, y con elecciones adecuadas de las constantes permite un buen ajuste de las mediciones en el rango de las altas frecuencias, las únicas disponibles hasta ese momento.

La teoría de Planck

En 1900 Otto Lummer y Ernst Pringsheim, y también Heinrich Rubens y Ferdinand Kurlbaum llevaron a cabo mediciones muy precisas en un rango de frecuencias bajas que hasta entonces no de había estudiado y encontraron que la fórmula (18.28) está en desacuerdo con los resultados, los cuales mostraron en cambio que para frecuencias muy bajas se tiene que

$$u(\nu, T) \sim \nu^2 T \quad (18.29)$$

Al conocer estos resultados⁹ Planck propuso una fórmula que interpolara entre (18.28) y (18.29). Dicha fórmula es la siguiente:

$$u(\nu, T) d\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} d\nu \quad (18.30)$$

y es la célebre *distribución de Planck*. Ajustando la (18.30) a la distribución espectral observada, Planck determinó el valor de h (denominada *constante de Planck*) como 6.55×10^{-27} erg s, un valor muy cercano al actual¹⁰, con el cual obtuvo un perfecto acuerdo con las mediciones. No conforme con esto procuró comprender porqué la (18.30) concuerda tan bien con los resultados experimentales y con ese fin procuró darle una base teórica. Describiremos los pasos que siguió. *El paso electromagnético*. Sea V el volumen de la cavidad. En primer lugar, recordando que $uV = \bar{E}(\nu) = N(\nu)\bar{\epsilon}_\nu$, donde $N(\nu) = 8\pi\nu^2 V / c^3$ es el número de modos de frecuencia ν que se calcula más adelante (ec. (18.52)), escribió la (18.30) en términos de la energía media $\bar{\epsilon}_\nu$ de las oscilaciones de frecuencia ν como

$$u(\nu, T) d\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \bar{\epsilon}_\nu d\nu \quad (18.31)$$

donde de acuerdo con (18.30) se tiene que

$$\bar{\epsilon}_\nu = \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} \quad (18.32)$$

A continuación Planck usó una relación del electromagnetismo que establece que la energía E de una carga que oscila con la frecuencia ν y está en equilibrio con radiación cuya densidad de energía es $u(\nu, T)$ es

⁹ El lector puede notar que (18.29) es el resultado de la teoría de Rayleigh-Jeans, que fue publicada recién en 1905, después de los hechos que estamos relatando. Por lo tanto Planck no conocía el resultado clásico (18.48).

¹⁰ El valor actual de h es $6.6260755 \times 10^{-27}$ erg s.

18. La estadística clásica y la equipartición de la energía

$$E = E(\nu, T) = \frac{c^3}{8\pi\nu^2} u(\nu, T) \quad (18.33)$$

Comparando (18.31) con (18.33) identificó $\bar{\varepsilon}_\nu$ con la energía media E de un oscilador de frecuencia ν de la pared de la cavidad que está en equilibrio con la radiación, esto es

$$E = \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} \quad (18.34)$$

De lo anterior concluyó que para conocer $u(\nu, T)$ es suficiente determinar E .

El paso termodinámico. Para eso usó la relación (ec. (16.5)) $(\partial S / \partial E)_{V, N} = 1/T$ que se obtiene del ensemble microcanónico y que vincula la entropía con la energía. Escribió T en función de E despejando de la (18.34) y obtuvo

$$\frac{dS}{dE} = \frac{1}{T} = \frac{k}{h\nu} \left[\ln\left(1 + \frac{E}{h\nu}\right) - \ln \frac{E}{h\nu} \right] \quad (18.35)$$

Integrando la (18.35) resulta

$$\begin{aligned} S &= \frac{k}{h\nu} \int \left[\ln\left(1 + \frac{E}{h\nu}\right) - \ln \frac{E}{h\nu} \right] dE \\ &= k \left[\left(1 + \frac{E}{h\nu}\right) \ln\left(1 + \frac{E}{h\nu}\right) - \frac{E}{h\nu} \ln \frac{E}{h\nu} \right] \end{aligned} \quad (18.36)$$

El paso estadístico. Luego consideró un sistema formado por un número N muy grande de osciladores, todos de la frecuencia ν , en equilibrio con la radiación de dicha frecuencia. La energía de ese sistema es entonces $E_N = NE$ y la entropía vale $S_N = NS$. A continuación usó la relación fundamental de Boltzmann (16.1) para relacionar S_N con el peso estadístico Ω_N del macroestado de energía E_N . Para calcular Ω_N imaginó que la energía total del sistema se forma a partir de un número P grande, pero *finito* de *cuantos* o parcelas de energía, cada uno de energía ε , de modo que $E_N = P\varepsilon$. El número de microestados es entonces igual al número de modos de repartir los P cuantos (indistinguibles) entre los N osciladores (distinguibles), esto es¹¹

$$\Omega_N = \frac{(P + N - 1)!}{P!(N - 1)!} \cong \frac{(P + N - 1)^{P+N-1}}{P^P(N - 1)^{N-1}} \quad (18.37)$$

donde la última igualdad resulta de aplicar la fórmula de Stirling $r! \cong r^r$ que vale para $r \gg 1$.

Usando el valor (18.37) de Ω_N calculó nuevamente $S = N^{-1}S_N = N^{-1}k \ln \Omega_N$ y obtuvo

¹¹ Para contar el número de microestados indiquemos con el símbolo \bullet cada uno de los P cuantos y separemos con el símbolo $|$ los cuantos que le han tocado a un oscilador de los que le han tocado al siguiente. Hay $N - 1$ separadores. Una forma de repartir los cuantos se representa entonces mediante una secuencia del tipo $|\bullet\bullet|\bullet|\bullet\bullet| \dots$ etc.. Esto es: el primer oscilador no tiene ningún cuanto, el segundo tiene dos, el tercero tiene uno, el cuarto ninguno, el quinto tiene dos, y así sucesivamente. Todas las reparticiones diferentes se obtienen entonces permutando de todas las maneras posibles los $P + N - 1$ símbolos, y recordando que las permutaciones de los \bullet entre sí y de los $|$ entre sí no dan una secuencia diferente. Se obtiene entonces la (18.37).

$$S = k \left[\left(1 + \frac{E}{\varepsilon} \right) \ln \left(1 + \frac{E}{\varepsilon} \right) - \frac{E}{\varepsilon} \ln \frac{E}{\varepsilon} \right] \quad (18.38)$$

Puesto que S es función solamente de E y ν , comparando la (18.38) con la (18.36) Planck concluyó que la energía de los cuantos es

$$\varepsilon = h\nu \quad (18.39)$$

De esta forma Planck llegó a su postulado cuántico, que resuelve el problema. En efecto, usando la (18.39) en la (18.38) se pueden recorrer todos los pasos precedentes en sentido inverso y llegar a la (18.34) y de ahí, usando la (18.33) se encuentra la distribución (18.30).

Corresponde señalar que del punto de vista de la física de su tiempo, la lógica de los dos primeros pasos seguidos por Planck es impecable, pero el tercer paso contiene elementos cuestionables. En realidad la manera como trató la estadística del conjunto de osciladores no es sino un procedimiento heurístico¹², diseñado (como el mismo Planck reconoció¹³) para obtener a cualquier precio el resultado deseado. En efecto, el argumento estadístico de Planck involucra dos pasos difíciles de justificar: el primero es la introducción de los *cuantos* finitos de energía, el segundo es su peculiar manera de *contar* los microestados. En la opinión de Planck la teoría electromagnética no da un punto de partida para calcular Ω , pero en esto erraba porque como veremos ahora el Teorema de Equipartición permite calcular la magnitud termodinámica que Planck quería. Sin embargo el resultado de ese cálculo está equivocado. Para aclarar esta cuestión conviene hacer una breve digresión.

La equipartición y la radiación de cuerpo negro

Veremos ahora que el Teorema de Equipartición permite encontrar una expresión de $u(\nu, T)$, pero la misma no describe correctamente la radiación de cuerpo negro. Consideremos la radiación en equilibrio térmico en una cavidad de paredes metálicas. Dentro de la misma se establecerá un conjunto de ondas estacionarias de diversas frecuencias, cada una de las cuales se comporta como un oscilador. Nos interesa calcular $N(\nu)d\nu$, el número de frecuencias permitidas en el intervalo comprendido entre ν y $\nu + d\nu$. Para ello suponemos que la cavidad es un cubo de arista a . Consideremos un modo de frecuencia $\nu = \omega / 2\pi$ y vector de onda \mathbf{k} ($k = 2\pi / \lambda$, donde λ es la longitud de onda). El campo eléctrico correspondiente es

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_k \text{sen}(k_x x) \text{sen}(k_y y) \text{sen}(k_z z) \text{sen}(\omega t) \quad (18.40)$$

donde \mathbf{E}_k es la amplitud de la oscilación del campo. Puesto que la onda es estacionaria, \mathbf{E} se debe anular sobre las caras del cubo, lo que requiere

$$k_x = \frac{\pi}{a} n_x, \quad k_y = \frac{\pi}{a} n_y, \quad k_z = \frac{\pi}{a} n_z, \quad n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3, \dots \quad (18.41)$$

¹² Según el diccionario la *heurística* es el arte de inventar. Se dice que un procedimiento, o un argumento, es *heurístico* cuando ayuda a encontrar la manera de resolver un problema, pero en realidad no está justificado o bien es imposible de justificar.

¹³ Planck lo llamó “un acto de desesperación”.

y por lo tanto

$$k^2 = \frac{\pi^2}{a^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (18.42)$$

Puesto que $k = 2\pi\nu/c$ resulta

$$\nu = \frac{c}{2a}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)^{1/2} = \frac{cr}{2a} \quad (18.43)$$

donde $r = (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)^{1/2}$. Podemos representar las frecuencias permitidas como puntos de coordenadas (n_x, n_y, n_z) en un espacio de tres dimensiones. El número $N(r)dr$ de frecuencias permitidas con r comprendido entre r y $r + dr$ es igual a la cantidad de puntos dentro del primer octante de una cáscara esférica de radios r y $r + dr$, esto es

$$N(r)dr = \left(\frac{1}{8}\right)4\pi r^2 dr = \frac{1}{2}\pi r^2 dr \quad (18.44)$$

El número de modos permitidos es el doble de esta cantidad, puesto que para cada (ν, \mathbf{k}) hay *dos* ondas estacionarias con distintas polarizaciones. Tendremos entonces que

$$N(\nu)d\nu = 2N(r)dr = \pi r^2 dr \quad (18.45)$$

Sustituyendo $r = 2a\nu/c$ y $dr = 2a d\nu/c$ en la (18.45) obtenemos finalmente

$$N(\nu)d\nu = \pi \left(\frac{2a}{c}\right)^3 \nu^2 d\nu \quad (18.46)$$

Cada onda estacionaria equivale a un oscilador¹⁴, luego el número de grados de libertad es $f = 2$. El Teorema de Equipartición nos dice entonces que en el equilibrio, cada onda estacionaria tiene una energía media $\bar{\varepsilon}_\nu = kT$. Por lo tanto la energía media de la radiación con frecuencias en el intervalo $(\nu, \nu + d\nu)$ es

$$E(\nu, T)d\nu = N(\nu)\bar{\varepsilon}_\nu d\nu = kTN(\nu)d\nu = kT\pi \left(\frac{2a}{c}\right)^3 \nu^2 d\nu \quad (18.47)$$

y la densidad media de energía por unidad de intervalo de frecuencia $u(\nu, T) = E(\nu, T)/a^3$ es

$$u(\nu, T)d\nu = \frac{8\pi\nu^2 kT}{c^3} d\nu \quad (18.48)$$

Esta es la *fórmula de Rayleigh-Jeans*, que ya obtuvimos (a menos del factor 8π) en el Capítulo 15 mediante el análisis dimensional. Como dijimos entonces, no es correcta y lleva a resultados absurdos pues la integral de la (18.48) sobre todas las frecuencias diverge.

¹⁴ A partir de las ecuaciones de Maxwell se puede mostrar que cada onda estacionaria de la forma (18.25) equivale a un oscilador armónico, ver por ejemplo W. Panofsky y M. Phillips, *Classical Electricity and Magnetism*, Addison Wesley.

Es interesante recordar la historia de la ec. (18.48). En un breve artículo publicado en 1900, Lord Rayleigh sugirió por primera vez aplicar el Teorema de Equipartición para calcular la distribución espectral de la radiación de cuerpo negro y dedujo una relación de la forma

$$u = c_1 \nu^2 T \quad (18.49)$$

pero no calculó entonces la constante c_1 . Cabe destacar que el razonamiento de Rayleigh, que es esencialmente el que presentamos arriba, tiene respecto de los argumentos de Planck la ventaja de prescindir de los osciladores materiales de la pared de la cavidad. Pero desde luego, el resultado (18.49) es absurdo y contradice la experiencia. Rayleigh era consciente de esto y por lo tanto consideraba que su fórmula vale solamente en el límite T/ν muy grande. Para suprimir la “catástrofe ultravioleta” introdujo (sin justificación) un factor exponencial¹⁵ y propuso una ley general de la forma

$$u(\nu, T) = c_1 \nu^2 T e^{-c_2 \nu / T} \quad (18.50)$$

Esta expresión se conoció como Ley de Rayleigh, y si bien tiene la forma (18.27) requerida por la Ley de Wien, no es correcta, del mismo modo que no es correcta la fórmula empírica de Wien (18.28).

En 1905 Rayleigh volvió sobre la relación (18.49) y calculó c_1 , aunque con un error de un factor 8 que fue corregido un mes después por Jeans. Simultáneamente y en forma independiente Einstein dedujo también la (18.48).

El propósito de esta digresión acerca de la teoría de Rayleigh-Jeans es señalar su rol en los primeros tiempos de la Teoría Cuántica. En efecto, desde 1900 hasta 1905 la fórmula de Planck (18.31) era vista como nada más que una buena manera de describir los resultados experimentales. Recién hacia 1905, al constatar su profunda contradicción con la teoría clásica, algunos físicos se comenzaron a percatar de la crisis que se aproximaba. El fracaso de la teoría de Rayleigh-Jeans dio la señal de alerta. La falla fundamental del planteo clásico tiene su origen en que la radiación de cuerpo negro es equivalente a un sistema mecánico con *infinitos* grados de libertad. Es evidente entonces que para que la densidad de energía radiante (que se obtiene como la suma de las contribuciones de los infinitos modos (18.40)) sea finita es preciso que los modos de alta frecuencia *no participen* del reparto de la energía. En otras palabras, que los grados de libertad que corresponden a esos modos no estén excitados. Pero la Física Clásica no dispone de ningún mecanismo que permita lograr esto. Solamente la introducción de los cuantos permite superar la dificultad, pero eso implica abandonar la Física Clásica.

El significado de la hipótesis de Planck

Fue Einstein quien en 1906 puso en claro el verdadero significado de la fórmula de Planck y de las hipótesis sobre la cuales se basa, al expresar claramente que la energía de los osciladores de Planck puede tomar sólo valores que son múltiplos enteros del cuanto $h\nu$, y que en la absorción y emisión de radiación, la energía del oscilador cambia en saltos que son múltiplos de $h\nu$. A continuación vamos a desarrollar el razonamiento de Einstein (que en realidad fue presentado en su artículo sobre la teoría del calor específico de un sólido). Lo que hizo Einstein fue examinar cómo se debe modificar la teoría clásica para obtener el resultado correcto (18.30).

¹⁵ Rayleigh comprendió que el Teorema de Equipartición da una respuesta incorrecta para las frecuencias altas.

Recordemos el origen de la Ley de Equipartición. Básicamente es una consecuencia de la distribución de Boltzmann, que en este caso expresa que la probabilidad $P(\varepsilon)d\varepsilon$ que un modo de oscilación tenga una energía entre ε y $\varepsilon + d\varepsilon$ vale

$$P(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{e^{-\varepsilon/kT}}{Z} \quad , \quad Z = \int_0^{\infty} e^{-\varepsilon/kT} d\varepsilon \quad (18.51)$$

En términos de la distribución de Boltzmann, $\bar{\varepsilon}$ se expresa como

$$\bar{\varepsilon} = \int_0^{\infty} \varepsilon P(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{\int_0^{\infty} \varepsilon e^{-\varepsilon/kT} d\varepsilon}{\int_0^{\infty} e^{-\varepsilon/kT} d\varepsilon} \quad (18.52)$$

y al calcular las integrales en la (18.52) se obtiene precisamente $\bar{\varepsilon} = kT$.

La gran contribución de Planck consistió en que advirtió que podía obtener el resultado que buscaba si trataba ε como una variable *discreta*, en lugar de la variable *continua* que es en la Física Clásica. A partir de esto Einstein llegó a la conclusión que para llegar a la (18.30) era preciso suponer que la energía de cada *modo de oscilación del campo de radiación* toma sólo ciertos valores discretos, múltiplos enteros de $h\nu$, en lugar de cualquier valor. Supongamos entonces que los valores *permitidos* de la energía son

$$\varepsilon_{\nu} = 0, h\nu, 2h\nu, 3h\nu, \dots \quad (18.53)$$

Siendo así las integrales en la (18.52) se deben reemplazar por *sumas*:

$$\bar{\varepsilon}_{\nu} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} nh\nu P(nh\nu)}{\sum_{n=0}^{\infty} P(nh\nu)} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} \frac{nh\nu}{kT} e^{-nh\nu/kT}}{\sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{kT} e^{-nh\nu/kT}} = h\nu \frac{\sum_{n=0}^{\infty} ne^{-n\alpha}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\alpha}} = -h\nu \frac{d}{d\alpha} \left(\ln \sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\alpha} \right) \quad (18.54)$$

donde $\alpha = h\nu/kT$. Pero

$$\sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\alpha} = \frac{1}{1 - e^{-\alpha}} \quad (18.55)$$

y por lo tanto

$$\bar{\varepsilon}_{\nu} = -h\nu \frac{d}{d\alpha} \left[\ln \left(\frac{1}{1 - e^{-\alpha}} \right) \right] = h\nu \frac{d}{d\alpha} \ln(1 - e^{-\alpha}) = \frac{h\nu e^{-\alpha}}{1 - e^{-\alpha}} = \frac{h\nu}{e^{\alpha} - 1} \quad (18.56)$$

Resulta entonces¹⁶

¹⁶ Esta deducción de la distribución de Planck basada en suponer que la energía de cada modo de oscilación del campo de radiación está cuantificada fue dada por Debye en 1910.

$$\bar{\varepsilon}_\nu = \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} \quad (18.57)$$

con lo cual queda aclarado el origen de la (18.32). Usando este valor de $\bar{\varepsilon}_\nu$ en la (18.31) se obtiene la (18.30).

Recapitulando, no es preciso alterar la distribución de Boltzmann, sino que hay que postular que la energía de los osciladores de la radiación misma puede tomar solamente los valores discretos (18.53) y no cualquier valor, como predice la teoría clásica.

El postulado de Planck y sus implicancias

La hipótesis de Planck se puede generalizar y enunciar como un postulado del modo siguiente:

Cualquier ente físico con un grado de libertad mecánico, cuya coordenada generalizada realiza oscilaciones armónicas simples sólo puede poseer valores discretos de la energía, dados por la relación

$$\varepsilon_n = nh\nu \quad , \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (18.58)$$

donde ν es la frecuencia de la oscilación y h es una constante universal.

Si la energía del ente obedece el postulado de Planck se dice que está *cuantificada*, los niveles de energía permitidos se llaman *estados cuánticos* y el número entero n se denomina *número cuántico*.

Se podría pensar que los sistemas macroscópicos no se comportan de acuerdo con el postulado de Planck. Pero es fácil constatar que debido a la pequeñez de h , la diferencia de energía entre niveles, $h\nu$, es en esos casos totalmente insignificante: no se puede medir la energía de un sistema macroscópico con suficiente precisión como para verificar si el postulado de Planck se cumple o no. Solamente cuando ν es muy grande y/o ε es tan pequeña que $\Delta\varepsilon = h\nu$ es del mismo orden que ε se ponen en evidencia las consecuencias del postulado de Planck. Un caso, por supuesto, es el que acabamos de ver, pero hay muchos más.

Es preciso recalcar que Planck restringió su concepto de la cuantificación de la energía a las oscilaciones de los *electrones* radiantes de la pared de la cavidad del cuerpo negro, pues pensaba que una vez radiada, la energía electromagnética se esparcía por el espacio en forma de ondas. La extensión del concepto de cuantificación de la energía a la radiación misma se debe a Einstein, quien propuso que la energía radiante está cuantificada en paquetes concentrados a los que hoy llamamos *fotones* o *cuantos de luz*. Pero la historia del fotón no la trataremos aquí.

Las teorías de Einstein y Debye del calor específico de los sólidos

Vamos a mostrar ahora que el postulado de Planck permite calcular correctamente los calores específicos de los sólidos. El problema es enteramente análogo al de la radiación de cuerpo negro. Supongamos que tenemos un sólido cristalino en el cual hay N átomos (o moléculas) que pueden realizar oscilaciones alrededor de sus posiciones de equilibrio; como los átomos pueden oscilar en las tres direcciones, cada uno de ellos equivale a tres osciladores lineales. Tenemos entonces un sistema de $3N$ osciladores lineales, y de acuerdo con el Teorema de Equipartición, en el equilibrio térmico a la temperatura T , a cada uno de ellos le corresponde una energía media $\varepsilon = kT$. Por lo tanto, la energía media total es $3NkT$ y la capacidad calorífica resulta ser igual a $3Nk$. Sabemos que este resultado de la física clásica es incorrecto, pues no reproduce el comportamiento del calor específico a bajas temperaturas y viola la Tercera Ley de la Termodinámica.

mica. Veremos que el postulado de Planck permite resolver la dificultad. Primero vamos a discutir el modelo sencillo de Einstein y luego el modelo de Debye que lo mejora.

El modelo de Einstein

En 1906 Albert Einstein formuló una teoría sencilla del calor específico de un sólido, fundada en considerar que los $3N$ osciladores que describen las vibraciones de los átomos alrededor de sus posiciones de equilibrio son idénticos e independientes entre sí, y tienen una frecuencia característica ν_E , que denominaremos *frecuencia de Einstein*. Siguiendo el postulado de Planck, supuso que cada oscilador está cuantificado, y que su energía puede solamente tomar los valores

$$\varepsilon_n = nh\nu_E \quad , \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (18.59)$$

Por lo tanto, la función de partición para cada oscilador es

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\varepsilon_n/kT} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-nh\nu_E/kT} = \frac{1}{1 - e^{-h\nu_E/kT}} = \frac{1}{1 - e^{-\beta h\nu_E}} \quad (18.60)$$

donde introdujimos el parámetro de temperatura $\beta = 1/kT$. La energía media de cada oscilador es entonces

$$\bar{\varepsilon} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \frac{\partial}{\partial \beta} \left[\ln(1 - e^{-\beta h\nu_E}) \right] = \frac{h\nu_E e^{-\beta h\nu_E}}{1 - e^{-\beta h\nu_E}} = \frac{h\nu_E}{e^{\beta h\nu_E} - 1} = \frac{h\nu_E}{e^{h\nu_E/kT} - 1} \quad (18.61)$$

En consecuencia la energía total es

$$E = 3N\bar{\varepsilon} = \frac{3Nh\nu_E}{e^{h\nu_E/kT} - 1} \quad (18.62)$$

La capacidad calorífica a volumen constante es pues

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = 3N \left(\frac{\partial \bar{\varepsilon}}{\partial T} \right)_V = 3Nk \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} \quad (18.63)$$

con

$$x = \frac{h\nu_E}{kT} = \frac{\Theta_E}{T} \quad (18.64)$$

La cantidad $\Theta_E = h\nu_E/k$ se denomina *temperatura de Einstein*, y en ella se resumen todas las propiedades del medio.

Es fácil verificar que para $T \rightarrow 0$ ($T \ll \Theta_E$) se cumple

$$C_V \cong 3Nk \left(\frac{\Theta_E}{T} \right)^2 e^{-\frac{\Theta_E}{T}} \rightarrow 0 \quad (18.65)$$

de modo que la capacidad calorífica tiende a cero, como debe ser según la Tercera Ley de la Termodinámica. Sin embargo, hay que señalar que la (18.65) está en desacuerdo con la evidencia experimental (ec. (18.25)) según la cual cerca del cero absoluto $C_V \sim T^3$. Esto no debe sor-

prender, pues la hipótesis de una única frecuencia para todos los osciladores es una simplificación demasiado grosera.

Para temperaturas altas ($T \gg \Theta_E$) es sencillo verificar que

$$C_V \cong 3Nk \quad (18.66)$$

y por lo tanto se cumple la ley de Dulong y Petit.

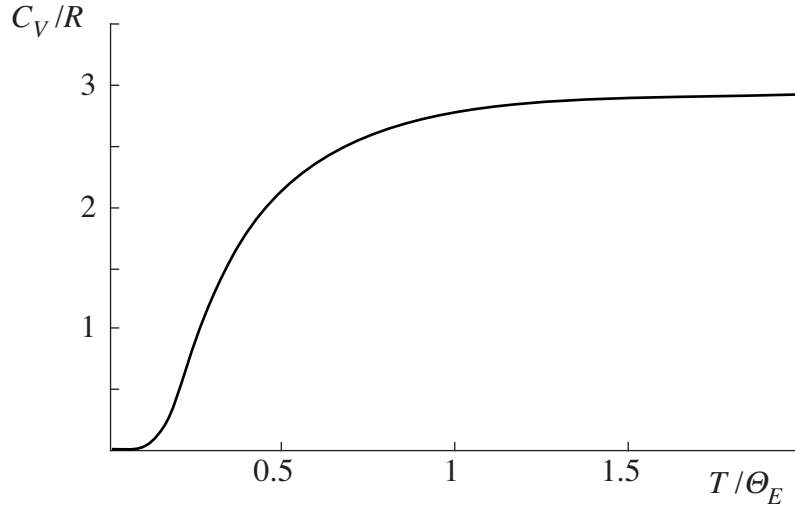


Fig. 18.3. Calor específico de un sólido de acuerdo con la teoría de Einstein.

En la Fig. 18.3 se muestra el comportamiento de C_V . Si la comparamos con la Fig. 18.1 vemos que la teoría de Einstein, pese a su simplicidad, reproduce bastante bien las características cualitativas de las capacidades caloríficas de los sólidos, salvo la discrepancia ya mencionada cerca del cero absoluto.

Cabe observar que los mismos razonamientos que se hicieron en esta Sección se pueden aplicar para calcular la función de partición interna $Z^{\text{in}}(T)$ correspondiente a las vibraciones de las moléculas de un gas, si reemplazamos ν_E por la frecuencia de vibración.

La teoría de Debye

La suposición que cada átomo de la red cristalina oscila de manera independiente de sus vecinos no corresponde a la realidad, pues las oscilaciones de átomos cercanos están fuertemente acopladas entre sí. Si uno de ellos se pone a vibrar, se excitan vibraciones en los átomos próximos, los que a su vez excitan a sus vecinos de modo que la perturbación se propaga como una onda en el seno del cristal. El problema real es entonces el de $3N$ osciladores lineales acoplados. Una forma de tener en cuenta esto podría ser encontrar las frecuencias

$$\nu_1, \nu_2, \nu_2, \dots, \nu_{3N} \quad (18.67)$$

de los $3N$ modos normales de oscilación, pues si las conociéramos podríamos escribir

$$E = \sum_{i=1}^{3N} \bar{\epsilon}_i = \sum_{i=1}^{3N} \frac{h\nu_i}{e^{h\nu_i/kT} - 1} \quad (18.68)$$

Esta metodología fue propuesta por Max Born y Theodore von Kármán en 1912, pero el cálculo de los modos normales para N suficientemente grande como para que el resultado sea de interés

requiere grandes computadoras. Ese mismo año Peter J. W. Debye propuso un método aproximado mucho más sencillo: tratar el sólido como un medio elástico homogéneo y considerar las ondas elásticas estacionarias que se pueden excitar en el mismo. Este ingenioso tratamiento tiene la virtud que toma en cuenta correctamente los modos de baja frecuencia, que son los que determinan el comportamiento del calor específico a muy baja temperatura.

En un sólido se pueden propagar ondas elásticas *longitudinales* (cuya velocidad es c_L) y *transversales* (cuya velocidad es c_T), y estas últimas se pueden presentar en dos polarizaciones independientes. Consideremos que el sólido es un cubo de arista a . El problema de contar las ondas elásticas estacionarias que existen en el intervalo de frecuencias entre ν y $\nu + d\nu$ es entonces enteramente análogo al de contar los modos electromagnéticos de una cavidad, que ya estudiamos antes, de modo que escribiremos el resultado:

$$N(\nu)d\nu = 4\pi V \nu^2 d\nu \left(\frac{1}{c_L^3} + \frac{2}{c_T^3} \right) \quad (18.69)$$

Podemos escribir la (18.69) en la forma

$$N(\nu)d\nu = \frac{4\pi V}{\bar{c}^3} \nu^2 d\nu \quad \text{con} \quad \frac{1}{\bar{c}^3} \equiv \frac{1}{c_L^3} + \frac{2}{c_T^3} \quad (18.70)$$

Esta expresión es correcta en el límite de bajas frecuencias. La aproximación del modelo de Debye consiste en suponer que vale para *todas* las frecuencias, con la salvedad que debe existir una frecuencia de corte ν_D , llamada *frecuencia de Debye*, porque el número total de modos es $3N$. Por lo tanto se debe cumplir que

$$\int_{\nu=0}^{\nu_D} N(\nu)d\nu = 3N \quad (18.71)$$

El origen físico de la frecuencia de corte es que en una red atómica, donde cada átomo interactúa con sus vecinos por medio de fuerzas elásticas, no se pueden propagar ondas cuya longitud de onda es menor que el doble de la distancia interatómica¹⁷. Usando (18.70) en (18.71) se obtiene

$$3N = \frac{4\pi V}{\bar{c}^3} \int_{\nu=0}^{\nu_D} \nu^2 d\nu = \frac{4\pi V \nu_D^3}{3\bar{c}^3} \quad (18.72)$$

de donde resulta

$$\nu_D^3 = \frac{9N\bar{c}^3}{4\pi V} \quad (18.73)$$

Luego podemos escribir

$$N(\nu)d\nu = \frac{9N}{\nu_D^3} \nu^2 d\nu \quad (18.74)$$

¹⁷ La existencia de la frecuencia de corte que se tiene porque el número de grados de libertad ($6N$) es grande pero *finito*, hace que no ocurra la catástrofe ultravioleta, a diferencia del caso de la radiación de cuerpo negro.

Puesto que cada modo está cuantificado, su energía media está dada por la (18.57):

$$\bar{\varepsilon}(\nu) = \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} \quad (18.75)$$

Usando la (18.75) podemos reemplazar la suma sobre las frecuencias características ν_i de la (18.68) por una integral. La energía del cristal es entonces

$$E = \int_{\nu=0}^{\nu_D} \bar{\varepsilon}(\nu) N(\nu) d\nu = \frac{9Nh}{\nu_D^3} \int_{\nu=0}^{\nu_D} \frac{\nu^3 d\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} \quad (18.76)$$

La capacidad calorífica vale

$$\begin{aligned} C_V &= \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \frac{9Nh}{\nu_D^3} \frac{h}{kT^2} \int_{\nu=0}^{\nu_D} \frac{e^{h\nu/kT} \nu^4 d\nu}{(e^{h\nu/kT} - 1)^2} = \frac{9Nk}{x_D^3} \int_{x=0}^{x_D} \frac{e^x x^4 dx}{(e^x - 1)^2} \\ &= \frac{3Nk}{x_D^3} g(x_D) \end{aligned} \quad (18.77)$$

En la (18.77) hemos introducido la notación

$$x_D = \frac{h\nu_D}{kT} = \frac{\Theta_D}{T} \quad (18.78)$$

donde $\Theta_D = h\nu_D/k$ se denomina *temperatura de Debye*, y es el parámetro donde se resumen las propiedades del sólido. Resumiendo, el resultado final es:

$$C_V = 3Nk \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 g\left(\frac{\Theta_D}{T} \right) \quad (18.79)$$

donde la función

$$g(z) = 3 \int_{x=0}^z \frac{e^x x^4 dx}{(e^x - 1)^2} \quad (18.80)$$

no tiene una expresión cerrada, sino que se debe calcular numéricamente o buscar en tablas. La fórmula (18.79) se ha representado en la Fig. 18.4, y a primera vista difiere poco del resultado de Einstein (Fig. 18.3). Sin embargo a diferencia del resultado de Einstein la (18.79) tiene el comportamiento correcto cerca del cero absoluto.

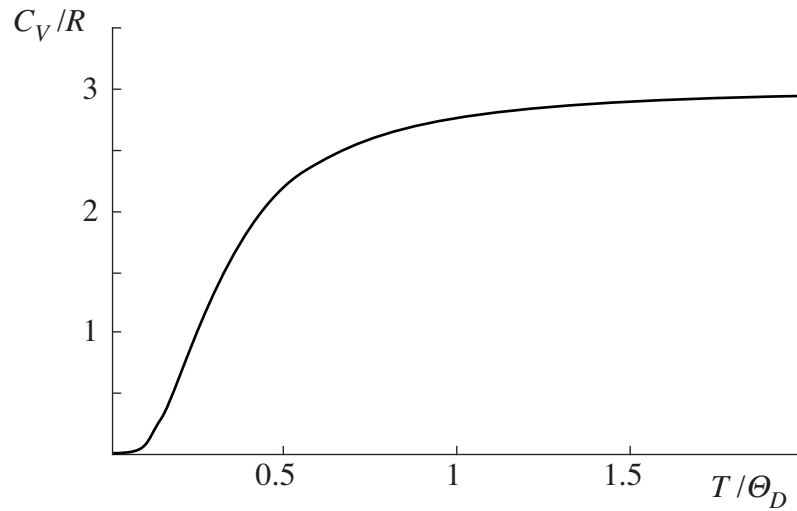


Fig. 18.4. Calor específico de un sólido de acuerdo con la teoría de Debye.

En efecto, cuando $z \ll 1$ es fácil verificar que

$$g(z) \cong z^3 \quad , \quad z \ll 1 \quad (18.81)$$

y por lo tanto a muy bajas temperaturas se tiene

$$C_V = \frac{12\pi^4 Nk}{5\Theta_D^3} T^3 \propto T^3 \quad , \quad T \ll \Theta_D \quad (18.84)$$

en acuerdo con la Tercera Ley de la termodinámica y con la evidencia experimental (18.25).

Cuando $z \rightarrow \infty$ resulta

$$g(z \rightarrow \infty) = \frac{4}{5}\pi^4 \quad (18.82)$$

de modo que a altas temperaturas obtenemos

$$C_V = 3Nk \quad , \quad T \gg \Theta_D \quad (18.83)$$

y se cumple la ley de Dulong y Petit. Los calores específicos obtenidos con la teoría de Debye ajustan muy bien los resultados experimentales: esto se debe a que la teoría es exacta tanto a bajas temperaturas como a temperaturas altas.

No presentaremos en estas notas el desarrollo de otras aplicaciones de la Mecánica Estadística, ya que el lector las puede encontrar en la bibliografía que citamos en el Prólogo.

19. TEORÍA CINÉTICA ELEMENTAL Y PROPIEDADES DE TRANSPORTE

Fenómenos de transporte

Hasta ahora nos ocupamos de sistemas en equilibrio. En este Capítulo trataremos sistemas que están cerca del equilibrio, pero no completamente, en los cuales la densidad, o la temperatura, o la cantidad de movimiento media de las moléculas varía de un lugar a otro. Cuando esto ocurre hay una tendencia a que las faltas de uniformidad desaparezcan debido al movimiento de las moléculas y a las colisiones. Si la densidad no es uniforme, habrá *difusión*, esto es un *transporte neto de moléculas* en la dirección del gradiente de la concentración. Si la temperatura no es uniforme, habrá *conducción térmica*, es decir un *transporte de la energía de las moléculas* en la dirección del gradiente de temperatura. Si la velocidad macroscópica no es uniforme, el medio presentará *viscosidad*, debida al *transporte de cantidad de movimiento de las moléculas* en dirección del gradiente de velocidad. Se pueden definir en estos casos ciertos *coeficientes de transporte*, y veremos como se pueden calcular para el caso de un gas.

El equilibrio termodinámico local

Un sistema no uniforme no está en equilibrio termodinámico y por consiguiente no puede obedecer la ley de distribución de velocidades de Maxwell. Sin embargo, si el apartamiento del equilibrio no es grande, se puede considerar con muy buena aproximación que toda pequeña parcela del mismo (pequeña en la escala macroscópica) está en equilibrio (considerada como un subsistema). Esto se debe a dos motivos. Primero, que incluso porciones diminutas de un gas contienen un número muy grande de moléculas y por lo tanto le podemos aplicar las consideraciones estadísticas de los capítulos precedentes y definir sus variables termodinámicas. Segundo, que el tiempo necesario para que se establezca el equilibrio dentro de la parcela es muy breve en comparación con el tiempo necesario para que los procesos de transporte logren establecer el equilibrio de la parcela con el resto del sistema (esto es cierto siempre y cuando los gradientes de concentración, temperatura, etc. no sean demasiado grandes). Aceptaremos este hecho sin demostración, ya que la demostración requiere consideraciones de teoría cinética que escapan al nivel de nuestra presentación. En consecuencia, vamos a suponer que existe *equilibrio termodinámico local* y por lo tanto la distribución de velocidades dentro de cualquier elemento de volumen (macroscópico) del medio es Maxwelliana, aunque la densidad, la temperatura y la velocidad macroscópica varíen de un punto a otro.

La noción de camino libre medio

Cada molécula de un gas se desplaza siguiendo una trayectoria aleatoria, pues se mueve más o menos en línea recta hasta que choca con otra molécula y se desvía en otra dirección que no guarda ninguna relación con la que seguía antes de la colisión. Esto se debe a que las fuerzas intermoleculares son de muy corto alcance, y por lo tanto el choque de dos moléculas se parece mucho al de dos esferas rígidas. Por lo tanto, podemos imaginar el movimiento de una molécula como una sucesión de trayectorias libres de longitudes ℓ_i ($i = 1, 2, \dots$) con direcciones distribuidas al azar. Las trayectorias libres no son todas de la misma longitud, pero trayectorias libres muy largas son poco probables. Llamaremos λ a la trayectoria libre promedio, o *camino libre medio*. La distribución de las trayectorias libres obedece la ley

$$P(\ell)d\ell = e^{-\ell/\lambda} \frac{d\ell}{\lambda} \quad (19.1)$$

donde $P(\ell)d\ell$ es la probabilidad que ℓ esté comprendido entre ℓ y $\ell + d\ell$, esto es, la probabilidad de que la molécula recorra la distancia ℓ sin chocar y luego sufra un choque en el tramo de ℓ a $\ell + d\ell$. La probabilidad que la molécula recorra la distancia ℓ sin sufrir ningún choque es

$$1 - \int_0^{\ell} P(\ell)d\ell = e^{-\ell/\lambda} \quad (19.2)$$

y la probabilidad de que sufra un choque entre ℓ y $\ell + d\ell$ es

$$1 - e^{-d\ell/\lambda} = \frac{d\ell}{\lambda} \quad (19.3)$$

Por lo tanto $P(\ell)d\ell$ debe ser igual al producto de (19.2) por (19.3) y efectivamente así es. Luego la (19.1) es autoconsistente y satisface las condiciones que surgen de la aleatoriedad de las colisiones. Además está correctamente normalizada, pues la probabilidad que la trayectoria libre esté entre 0 e ∞ vale 1, como debe ser. Por último la trayectoria libre promedio es

$$\bar{\ell} = \int_0^{\infty} \ell P(\ell)d\ell = \lambda \quad (19.4)$$

y es igual a λ , tal como se requiere. Por consiguiente la (19.1) tiene todas las propiedades necesarias.

El camino libre medio y la sección eficaz de colisiones

Imaginemos que todas las moléculas de un gas están en reposo salvo una, que se mueve con velocidad v en cierta dirección. En un intervalo de tiempo t nuestra molécula recorrerá una distancia $x = vt$, y chocará con otra si sus dos centros se encuentran a una distancia menor o igual que su diámetro a . Por consiguiente chocará con todas las moléculas que se encuentren dentro de un cilindro de longitud x y sección πa^2 . Si hay n moléculas por unidad de volumen nuestra molécula sufrirá $n_c = n\pi a^2 x$ colisiones. Por lo tanto el camino libre medio es

$$\lambda = \frac{x}{n_c} = \frac{1}{n\pi a^2} \quad (19.5)$$

La cantidad $\sigma = \pi a^2$ se denomina *sección eficaz de colisión*, y con nuestra hipótesis de que las moléculas se comportan como esferas rígidas, es igual a cuatro veces la sección transversal geométrica de las mismas. En términos de σ la (19.5) se puede escribir

$$\lambda = \frac{1}{n\sigma} \quad (19.6)$$

En un gas real las moléculas no se pueden considerar fijas, sino que se mueven en todas direcciones. Si se tiene en cuenta este hecho, un cálculo exacto da un resultado que difiere de la (8.6) en un factor numérico:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{n\sigma} \quad (19.7)$$

A temperatura ambiente y 1 Atm de presión, un mol de un gas ocupa aproximadamente 20 litros, de modo que $n \approx 3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. El diámetro de una molécula es de $\approx 4 \times 10^{-8} \text{ cm}$, luego $\sigma \approx 5 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$. Por consiguiente $\lambda \approx 7 \times 10^{-6} \text{ cm}$, que equivale a unos 200 diámetros moleculares. La presión de un gas es proporcional a n , por lo tanto si variamos la presión por cierto factor, el camino libre medio varía en proporción inversa a dicho factor.

La hipótesis de esfera rígida es adecuada como primera aproximación, pero el cálculo exacto de la sección eficaz de colisión de una molécula de un gas (aún suponiendo la validez de la mecánica clásica, como estamos haciendo aquí) es un problema importante y complicado.

Cuando se trabaja con expresiones realísticas de la energía potencial de interacción entre moléculas aparecen dos efectos que no tienen contrapartida en el modelo de esfera rígida. En primer lugar hay un efecto debido a las fuerzas atractivas, que es importante a bajas temperaturas, cuando kT es comparable con la profundidad ε del pozo de potencial. Estas fuerzas hacen que las trayectorias de las dos moléculas se correlacionen y esto acrecienta la sección eficaz de colisión respecto de la que se tendría si no existieran las fuerzas atractivas. El segundo efecto se debe a que las fuerzas repulsivas son de tal naturaleza que las moléculas al chocar se comportan como pelotas elásticas que se pueden comprimir, y no como esferas rígidas. Si las moléculas chocan de frente, se comprimen más que cuando el choque tiende a ser rasante.

El resultado total de estos efectos es que la sección eficaz de colisión entre dos moléculas depende de su velocidad relativa, y por lo tanto de la temperatura del gas.

Difusión

La difusión es un proceso que tiende a uniformizar la densidad de moléculas, debido al transporte neto de moléculas desde una región donde la concentración es mayor hacia otra de concentración menor. Este proceso ocurre en los sólidos, los líquidos y los gases. Es independiente de cualquier movimiento macroscópico del medio (como vientos o corrientes convectivas) u otra clase de perturbaciones ocasionadas por diferencias de densidad, presión o temperatura, aunque en la práctica otros efectos debidos a esas perturbaciones pueden enmascarar los efectos de la difusión.

Daremos ahora una descripción macroscópica del fenómeno, en términos de ecuaciones que incluyen variables como *concentraciones* (número n de moléculas por unidad de volumen) y *flujos*, pero sin referirnos específicamente a moléculas individuales. Consideraremos una sola dimensión espacial, de modo que $n = n(x, t)$.

El flujo de partículas $J = J(x, t)$ se define como el número de partículas que, en promedio, atraviesan en el sentido x positivo un área unitaria normal al eje x , en la unidad de tiempo. Si la concentración y el flujo se miden en moles por unidad de volumen y por unidad de área y de tiempo, respectivamente, basta dividir todas nuestras ecuaciones por el número de Avogadro.

Es un hecho experimental que en cualquier instante t el flujo en cualquier posición x es proporcional al gradiente de concentración que se tiene en ese momento y en ese lugar, esto es

$$J(x, t) = -D \frac{\partial n(x, t)}{\partial x} \quad (19.8)$$

donde D es el *coeficiente de difusión*, o *difusividad*. La (19.8) se denomina *ley de Fick*¹.

Si estamos en presencia de difusión estacionaria (cuando la concentración y el flujo no dependen del tiempo) la (19.8) es suficiente para resolver el problema.

En el caso más general, dependiente del tiempo, la variación de la concentración en un elemento situado entre x y $x + dx$ dependerá del balance neto del flujo $J(x,t)$ que entra al elemento en x y el flujo saliente $-J(x + dx,t) = -J(x,t) - dx[\partial J(x,t)/\partial x]$ en $x + dx$. Por lo tanto

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x} \quad (19.9)$$

La (19.9) expresa simplemente la conservación del número de moléculas.

Si eliminamos J entre la (19.8) y la (19.9) obtenemos la *ecuación de difusión*:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial n}{\partial x} \right) \quad (19.10)$$

Si suponemos que el coeficiente de difusión no depende de la concentración, la (19.10) se reduce a la ecuación lineal de difusión

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} \quad (19.11)$$

Observando la (19.11) vemos que si \mathcal{N} es la escala típica de la concentración, \mathcal{L} es la escala espacial sobre la cual varía \mathcal{N} , y \mathcal{T} es la escala de tiempo en la cual la concentración se modifica apreciablemente, se tiene

$$\frac{\mathcal{N}}{\mathcal{T}} \approx D \frac{\mathcal{N}}{\mathcal{L}^2} \Rightarrow \mathcal{T} \approx \frac{\mathcal{L}^2}{D} \quad (19.12)$$

La (19.12) implica en primer lugar que los tiempos típicos de los procesos de difusión no dependen de \mathcal{N} , lo que es una característica de la difusión *lineal*; en segundo lugar, *la escala de tiempo de la difusión crece en proporción al cuadrado de la escala espacial*. Esta ley parabólica tiene efectos sorprendentes. Los coeficientes de difusión de moléculas pequeñas en líquidos como el agua son típicamente del orden de $10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Si nuestra solución ocupa un tubo de 1 cm de largo e inicialmente la concentración es diferente en los extremos, la difusión la iguala en todas partes en un tiempo del orden de 10^3 s, unos 20 minutos. Pero el tiempo necesario para alcanzar la misma uniformidad si el tubo mide 1 m de longitud es 10^4 veces mayor, cerca de 10^7 s, que equivalen a unos 4 meses, y para un tubo de 10 m hacen falta 4 decenios.

Conducción del calor

La conducción del calor es también un proceso de tipo difusivo, en el cual la energía térmica (que se debe al movimiento aleatorio de las moléculas) se transfiere de una región caliente a una fría, sin que haya un flujo neto de moléculas de una región a otra. Las moléculas de la región caliente tienen en promedio mayor energía cinética que las de la región fría. Debido a las colisiones esa energía en exceso se comparte y se transfiere a las moléculas circundantes. De este

¹ El nombre recuerda al fisiólogo del Siglo XIX Adolf Fick.

modo el calor difunde a través del medio aún cuando no hay migración neta de moléculas. Presentamos ahora las ecuaciones macroscópicas que describen la conducción térmica. Por simplicidad consideraremos problemas que dependen de una sola variable espacial.

La ley experimental de la conducción del calor expresa que el flujo de calor Q (calor que atraviesa la unidad de área en la unidad de tiempo) es proporcional al gradiente de la temperatura²:

$$Q = -\kappa \frac{\partial T}{\partial x} \quad (19.13)$$

Aquí κ es el *coeficiente de conducción térmica*, o *conductividad térmica*.

La (19.13) se complementa con la ecuación de continuidad del flujo de calor

$$\frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{1}{c\rho} \frac{\partial Q}{\partial x} \quad (19.14)$$

En la (19.14) c es el calor específico y ρ la densidad, luego $c\rho$ es la capacidad calorífica por unidad de volumen. La (19.14) expresa la conservación de la energía, en el sentido que el balance neto de calor de un elemento de volumen del medio produce la variación de su temperatura.

Si eliminamos Q entre la (19.13) y la (19.14) obtenemos la ecuación de la difusión térmica:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{1}{c\rho} \frac{\partial}{\partial x} \left(\kappa \frac{\partial T}{\partial x} \right) \quad (19.15)$$

Cuando la conductividad térmica no depende de la temperatura, la (19.15) se simplifica y obtenemos la ecuación lineal de difusión térmica (ley de Fourier)

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\kappa}{c\rho} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (19.16)$$

La cantidad $(\kappa/c\rho)$ se suele llamar *difusividad térmica*, por analogía con la ec. (19.11). En muchos problemas de interés práctico la difusión del calor es lineal, pero no siempre es así, por ejemplo en los plasmas la conductividad térmica es proporcional a $T^{3/2}$.

La ecuación de conducción (19.13) alcanza para resolver problemas estacionarios (por ejemplo una barra de metal cuyos extremos están en contacto con dos fuentes térmicas de diferentes temperaturas). Si las condiciones no son estacionarias es necesario usar la (19.15) o la (19.16), según corresponda.

En forma análoga a lo que vimos para la (19.11), si Θ es la escala típica de temperatura, \mathcal{L} es la escala espacial sobre la cual varía \mathcal{N} , y \mathcal{T} es la escala de tiempo en la cual la temperatura se modifica apreciablemente, para la difusión térmica lineal tendremos que

$$\frac{\Theta}{\mathcal{T}} \approx \frac{\kappa}{c\rho} \frac{\Theta}{\mathcal{L}^2} \Rightarrow \mathcal{T} \approx \frac{c\rho\mathcal{L}^2}{\kappa} \quad (19.17)$$

² El flujo de calor en barras metálicas fue estudiado analíticamente por Jean-Baptiste Joseph Fourier y medido por Jean-Baptiste Biot en 1816.

de modo que los tiempos típicos de los procesos de difusión lineal del calor no dependen de Θ y crecen con el cuadrado de la escala espacial. La dependencia cuadrática con la escala espacial es típica de los procesos de difusión, sean o no lineales y cualquiera sea la magnitud que difunde.

Viscosidad

Para completar el cuadro mencionaremos otro importante proceso de transporte, la difusión de la cantidad de movimiento macroscópica debido a la viscosidad. Lo mostraremos en forma elemental pues el tratamiento completo se encuentra en los textos de Mecánica de Fluidos.

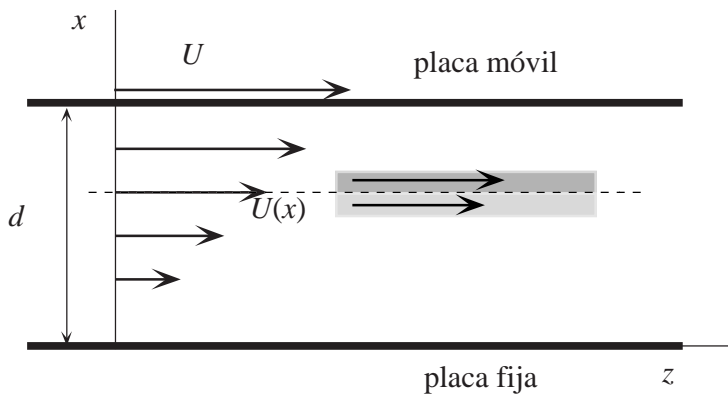


Fig. 19.1. Coordenadas usadas para definir el coeficiente de viscosidad.

Sea un fluido (gas o líquido) confinado entre dos placas paralelas separadas por una distancia d (Fig. 19.1). Supongamos que la placa inferior está fija y que la placa superior se mueve paralelamente a sí misma en la dirección z con velocidad U . Sea x la coordenada perpendicular a las placas. Las moléculas del fluido que están muy cerca de la placa móvil son arrastradas junto con ella, esto es tienen una velocidad de deriva igual a U superpuesta a las

velocidades debidas a la agitación térmica (suponemos que U es mucho menor que la velocidad térmica media). Por lo tanto los elementos del fluido adyacentes a la placa tienen una velocidad macroscópica igual $U(x = d) = U$. En cambio, las moléculas que están cerca de la placa fija tienen una velocidad de deriva nula, de modo que la velocidad macroscópica de los elementos del fluido adyacentes a la placa fija es nula.

Al cabo de cierto tiempo, se establece una situación en la que hay un gradiente continuo de la velocidad macroscópica en el sentido perpendicular a las placas, esto es $U = U(x)$. En esta situación, las moléculas que se mueven con algún $v_x \neq 0$ transportan una cantidad de movimiento media macroscópica no nula en la dirección $+x$ o $-x$, debido a la componente de deriva $U(x)$ de su velocidad. Consideremos un área de un plano $x = \text{cte.}$. Las moléculas que difunden de arriba hacia abajo tienen una cantidad de movimiento de deriva mayor que la que poseen las que difunden de abajo hacia arriba. El balance neto es que la capa de fluido que está debajo de la superficie gana cantidad de movimiento a expensas de la capa que está arriba. Debido a esta transferencia de cantidad de movimiento, la capa que se mueve más rápido tiende a arrastrar junto con ella a la capa que se mueve más lentamente.

En términos macroscópicos, para mantener este estado de movimiento la capa superior ejerce un *esfuerzo de corte* Σ (fuerza por unidad de área) en la dirección x sobre la capa inferior, dado por

$$\Sigma(x) = \eta \frac{\partial U}{\partial x} \quad (19.18)$$

donde η es el *coeficiente de viscosidad dinámica*.

La fuerza neta que se ejerce sobre un elemento de fluido de área unidad y espesor dx debido a la diferencia entre los esfuerzos viscosos sobre sus caras superior e inferior es entonces

$$\Sigma(x + dx) - \Sigma(x) = \frac{\partial \Sigma}{\partial x} dx \quad (19.19)$$

En condiciones estacionarias, el gradiente de velocidad $\partial U / \partial x$ es constante; entonces $\Sigma = \text{cte.}$ y la resultante de las fuerzas de origen viscoso sobre el elemento es nula. Pero en un estado no estacionario, como el que se tiene, por ejemplo, si se modifica la velocidad de la placa superior, la resultante de las fuerzas viscosas no es nula, y el elemento de fluido (cuya masa es ρdx) sufre una aceleración dada por

$$\frac{\partial U}{\partial t} = \frac{1}{\rho} \frac{\partial \Sigma}{\partial x} \quad (19.20)$$

Si eliminamos Σ entre (19.18) y (19.20) obtenemos una ecuación para $U(x, t)$:

$$\frac{\partial U}{\partial t} = \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial x} \left(\mu \frac{\partial U}{\partial x} \right) \quad (19.21)$$

Si μ no depende de Σ , esta ecuación se simplifica y obtenemos una ecuación lineal de difusión:

$$\frac{\partial U}{\partial t} = \nu \frac{\partial^2 U}{\partial x^2}, \quad \nu = \frac{\mu}{\rho} \quad (19.22)$$

La cantidad ν se denomina *viscosidad cinemática*. Vemos así que la velocidad macroscópica satisface una ecuación de difusión semejante a las (19.11) y (19.16).

Supongamos, por ejemplo, que tenemos un fluido en reposo en contacto con una placa que también está en reposo, y que en $t = 0$ la placa se pone bruscamente en movimiento paralelamente a sí misma con la velocidad constante U . El fluido en contacto con la placa también se pondrá en movimiento con la velocidad U , y acelerará las capas adyacentes. Lo que nos dice la ec. (19.22) es que debido a la viscosidad, la *velocidad macroscópica difunde en el seno del fluido*. Las escalas características de este proceso están dadas por

$$\frac{U}{\mathcal{T}} \approx \nu \frac{U}{\mathcal{L}^2} \Rightarrow \mathcal{T} \approx \frac{\mathcal{L}^2}{\nu} \quad (19.23)$$

y también en este caso se tiene la dependencia cuadrática del tiempo característico con la escala espacial, que es típica de los procesos de difusión.

Hasta aquí hemos hablado en términos de fluidos (gases y líquidos), pero la (19.18) se puede aplicar a los sólidos, pues en el miembro derecho de esa ecuación se puede reemplazar $\partial U / \partial x$ por $d\theta / dt$ donde θ es el *ángulo de corte* (o de cizalla). En este caso no se puede imaginar que el ángulo de corte crezca indefinidamente con el tiempo, pero es muy común que tengan lugar deformaciones de corte que varían con el tiempo en forma oscilatoria. En este caso la viscosidad produce disipación de energía en forma de calor. Es usual considerar que esta disipación se debe a la *fricción interna* de los sólidos.

Para todos los gases y para muchos líquidos, el coeficiente de viscosidad no depende de Σ , y en tal caso la difusión de la velocidad es lineal. Esos fluidos se dicen *Newtonianos*. Pero la viscosidad de muchos líquidos (entre ellos la sangre, soluciones de polímeros, etc.) depende de Σ . Flui-

dos de esta clase se dicen *no Newtonianos* y en estos casos se debe usar la (19.21), puesto que la difusión de la velocidad no es lineal.

Debemos aclarar que las ecuaciones que hemos introducido en este párrafo no son generales, sino que están limitadas al caso en que el movimiento macroscópico del fluido es estrictamente *unidireccional* (en la dirección z), es decir que *la única componente no nula* de la velocidad es la componente z , y que ésta solamente depende de una coordenada transversal x y del tiempo. Para situaciones más generales, se recomienda al lector consultar algún texto de Mecánica de Fluidos.

Cálculo de los coeficientes de transporte de un gas

Vamos a calcular ahora los coeficientes de transporte (coeficientes de difusión, de conductividad térmica y de viscosidad) para el caso de los gases, en términos del camino libre medio, bajo la hipótesis del equilibrio termodinámico local.

Cálculo elemental del coeficiente de difusión

Vamos a deducir la ley de Fick (ec. 19.8). Suponemos que nos encontramos en un estado estacionario, de modo que J no depende del tiempo. Consideremos un área dS en la posición x en el seno del gas y perpendicular a la dirección x , y calculemos la cantidad de moléculas que cruzan dS en la unidad de tiempo. Toda molécula que tenga una componente v_x de la velocidad normal a A y que está contenida en un volumen de longitud v_x y sección dS cruzará dS en la unidad de tiempo. Si $v_x > 0$, lo hará de izquierda a derecha, y si $v_x < 0$ de derecha a izquierda. El número medio de moléculas que llegan en la unidad de tiempo a dS con $v_x > 0$ es (recordando las (17.7) y (17.17))

$$NdS = ndS \int_0^{+\infty} v_x P(v_x) dv_x = ndS \left(\frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2} = \frac{1}{4} n \bar{v} dS \quad (19.24)$$

Si la densidad del gas fuera uniforme, el número de partículas que llegan a dS desde la dirección $+x$ sería igual a de las que llegan desde $-x$. Pero en presencia de un gradiente de concentración hay un flujo neto.

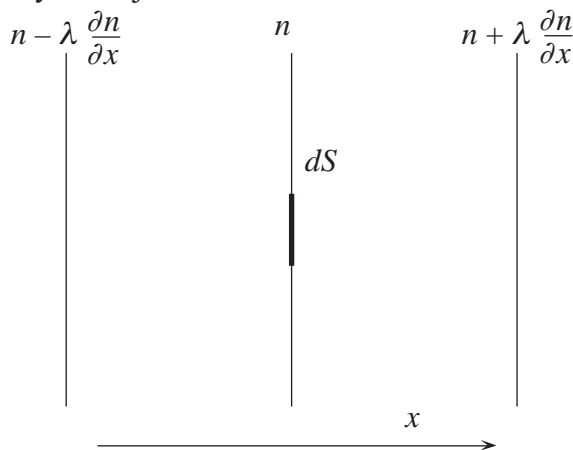


Fig. 19.2. Pequeña área en el seno de un gas a la que llegan moléculas desde las direcciones $-x$ y $+x$.

Para calcular este flujo haremos una aproximación, que en el peor de los casos dará un resultado que difiere del valor exacto en un factor del orden de la unidad. La aproximación consiste en suponer que cada molécula que cruza dS efectuó su última colisión en un plano paralelo a dS , y a una distancia de dS igual al camino libre medio λ (fig. 19.2). Claramente esto no es cierto, pues dado que muchas moléculas viajan oblicuamente, en promedio cada una choca por última vez a una distancia *radial* λ de dS , por lo tanto su distancia promedio en la dirección x es algo menor que λ .

Las moléculas que provienen desde la dirección $+x$ vienen de una región donde la concentración

es $(n + \lambda \partial n / \partial x)$ y las que vienen de la dirección $-x$ provienen de una región donde la concentración es $(n - \lambda \partial n / \partial x)$. Entonces el flujo neto de moléculas por unidad de área en la dirección $+x$ es

$$J = -\frac{1}{4} \bar{v} \left(n + \lambda \frac{\partial n}{\partial x} \right) + \frac{1}{4} \bar{v} \left(n - \lambda \frac{\partial n}{\partial x} \right) = -\frac{1}{2} \bar{v} \lambda \frac{\partial n}{\partial x} \quad (19.25)$$

Esta ecuación tiene la misma forma que la (19.8) que expresa la ley de Fick, y en consecuencia resulta

$$D = \frac{1}{2} \bar{v} \lambda \quad (19.26)$$

Como veremos en breve, el cálculo exacto nos lleva al siguiente resultado

$$D = \frac{1}{3} \bar{v} \lambda \quad (19.27)$$

Pero primero calcularemos el coeficiente de difusión por otra vía, que ilustra las características esenciales del proceso de difusión.

La difusión y el problema del paseo al azar

Sabemos que cada molécula sigue una trayectoria aleatoria, moviéndose más o menos en línea recta entre colisión y colisión, donde cambia la dirección y el módulo de su velocidad. Lo que queremos mostrar es que la ley $\mathcal{L} \propto \sqrt{\mathcal{T}}$ (ec. (19.12)) es una consecuencia del “paseo al azar” de cada molécula. De paso obtendremos una estimación del coeficiente de difusión D .

Hemos visto que la trayectoria libre de una molécula puede tener cualquier longitud y cualquier dirección. Sin embargo, vamos a hacer un modelo simplificado del paseo al azar, suponiendo que todas las trayectorias libres tienen la misma longitud, igual al camino libre medio λ , y que la velocidad de la molécula es igual a la velocidad media \bar{v} . Supongamos que la molécula parte del origen de coordenadas. Después de un tiempo \mathcal{T} , la longitud total de su trayectoria será $\bar{v}\mathcal{T}$ y habrá sufrido $N = \bar{v}\mathcal{T}/\lambda$ colisiones. Entre colisión y colisión realizó desplazamientos dados por los vectores λ_i , cuyas direcciones son al azar. El desplazamiento total es entonces

$$\mathcal{L} = \sum_{i=1}^N \lambda_i \quad (19.28)$$

y la distancia de la molécula del punto de partida está dada por la magnitud de dicho desplazamiento, esto es:

$$\mathcal{L} = (\mathcal{L} \cdot \mathcal{L})^{1/2} = \left[\left(\sum_{i=1}^N \lambda_i \right) \cdot \left(\sum_{j=1}^N \lambda_j \right) \right]^{1/2} = \left(\sum_{i=1}^N \lambda^2 \right)^{1/2} = \sqrt{N} \lambda \quad (19.29)$$

puesto que las contribuciones de los términos del tipo $\lambda_i \cdot \lambda_j$ con $i \neq j$ se cancelan, pues las direcciones de los tramos libres de la trayectoria están distribuidas al azar.

Tenemos entonces que

$$\mathcal{L}^2 = N \lambda^2 = \bar{v} \lambda \mathcal{T} \quad (19.30)$$

Esta expresión es de la misma forma que la (19.12), lo que indica que

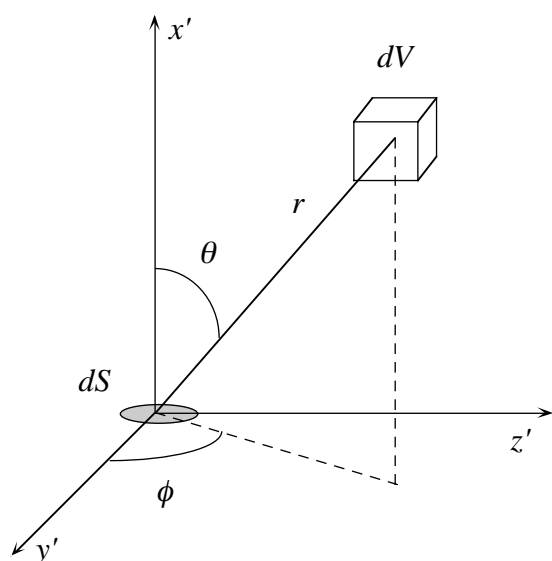
$$D \propto \bar{v}\lambda \quad (19.31)$$

Por lo tanto, las características esenciales del proceso de difusión se reproducen con este modelo simplificado de “paseo al azar”.

Cálculo exacto del coeficiente de difusión

Para simplificar, supongamos que la concentración depende solamente de la coordenada x . Consideremos la geometría de la Fig. 19.3, cuyo origen está en un punto cualquiera (x, y, z) . Calculemos el número de moléculas que pasan por unidad de tiempo a través de dS después de haber sufrido su última colisión en dV . La cantidad de moléculas en dV es $n(x + x')dV$, y en promedio cada una de ellas sufre \bar{v} / λ colisiones por unidad de tiempo, luego en la unidad de tiempo

$$[n(x + x')\bar{v} / \lambda]dV \quad (19.32)$$



moléculas sufren colisiones dentro de dV . Cada una de ellas luego de chocar se mueve en alguna dirección. Si todas las direcciones son igualmente probables, la fracción que sale hacia dS es igual al cociente entre el ángulo sólido subtendido por dS desde dV y 4π , esto es

$$dS \cos \theta / 4\pi r^2 \quad (19.33)$$

Puesto que parte de las moléculas que después de chocar salen en dirección a dS chocan de nuevo antes de llegar, solamente atravesarán dS aquellas cuya trayectoria libre es mayor o igual a r . Por la (19.1) la probabilidad que la trayectoria libre se encuentre entre r y $r + dr$ es igual a

$\exp(-r/\lambda)dr/\lambda$ y entonces la probabilidad que la trayectoria libre sea mayor o igual a r es

$$\frac{1}{\lambda} \int_r^{\infty} e^{-r/\lambda} dr = e^{-r/\lambda} \quad (19.34)$$

Recordamos también que

$$dV = r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi \quad (19.35)$$

Además, podemos escribir

$$n(x + x') = n(x) + r \cos \theta \frac{\partial n}{\partial x} + \dots \quad (19.36)$$

Reuniendo (19.32)-(19.36), y escribiendo $\cos \theta = \mu$ obtenemos que el número de moléculas que atraviesan dS en la unidad de tiempo luego de haber chocado por última vez en dV es

$$-dS \frac{\bar{v}}{4\pi\lambda} \left(n(x) + r\mu \frac{\partial n}{\partial x} + \dots \right) \mu d\mu d\phi e^{-r/\lambda} dr \quad (19.37)$$

En esta fórmula las moléculas que cruzan dS viniendo desde $x' > 0$ corresponden a $\mu > 0$ y las que cruzan dS viniendo desde $x' < 0$ corresponden a $\mu < 0$. Por lo tanto, debido al signo $-$, al sumar sobre todos los valores de μ calcularemos el flujo neto desde $x' < 0$ hacia $x' > 0$.

Al integrar la (19.37) sobre todo el espacio tomamos en cuenta todas las moléculas que atraviesan dS , sin que importe dónde ocurrió su última colisión, pero es obvio que sólo son importantes las contribuciones correspondientes a r menores o comparables a λ , pues debido al factor $\exp(-r/\lambda)$ el número de moléculas cuyo último choque ocurrió muy lejos de dS es despreciable. Finalmente tendremos que

$$\begin{aligned} JdS &= -dS \frac{\bar{v}n(x)}{4\pi\lambda} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\infty} e^{-r/\lambda} dr \int_{-1}^{+1} \mu d\mu \\ &\quad - dS \frac{\bar{v}}{4\pi\lambda} \frac{\partial n}{\partial x} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\infty} r e^{-r/\lambda} dr \int_{-1}^{+1} \mu^2 d\mu + \dots \\ &= -dS \frac{\bar{v}}{6\pi\lambda} \frac{\partial n}{\partial x} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\infty} r e^{-r/\lambda} dr \int_{-1}^{+1} \mu^2 d\mu \end{aligned} \quad (19.38)$$

puesto que

$$\int_{-1}^{+1} \mu d\mu = 0 \quad (19.39)$$

Además,

$$\int_{-1}^{+1} \mu^2 d\mu = \frac{2}{3}, \quad \int_0^{\infty} r e^{-r/\lambda} dr = \lambda^2 \quad (19.40)$$

de modo que finalmente resulta

$$J = -\frac{\bar{v}\lambda}{3} \frac{\partial n}{\partial x} \quad (19.41)$$

Comparando con la ley de Fick (19.8) obtenemos

$$D = \frac{1}{3} \bar{v}\lambda \quad (19.42)$$

como habíamos anticipado en la (19.27).

El coeficiente de conductividad térmica

Podemos utilizar exactamente los mismos métodos para calcular κ , pero ahora suponemos que n no depende de x . Reuniendo (19.32)-(19.36), y escribiendo $\cos\theta = \mu$ obtenemos que en la unidad de tiempo el número de moléculas que atraviesan dS luego de haber chocado por última vez en dV es

$$-dS \frac{\bar{v}n}{4\pi\lambda} \mu d\mu d\phi e^{-r/\lambda} dr \quad (19.43)$$

La energía media \bar{E} de las moléculas de dV es de

$$\bar{E}(x + x') = \frac{f}{2} k \left[T(x) + \mu r \frac{\partial T}{\partial x} + \dots \right] \quad (19.44)$$

donde f es el número de grados de libertad de la molécula. Por lo tanto el flujo de calor que atraviesa dS en la unidad de tiempo debido a las moléculas provenientes de dV es

$$\begin{aligned} dQ &= -dS \frac{\bar{v}n\bar{E}(x + x')}{4\pi\lambda} \mu d\mu d\phi e^{-r/\lambda} dr \\ &= -dS \frac{\bar{v}n}{4\pi\lambda} \left(\frac{f}{2} k \right) \left[T(x) + \mu r \frac{\partial T}{\partial x} + \dots \right] \mu d\mu d\phi e^{-r/\lambda} dr \end{aligned} \quad (19.45)$$

Integrando sobre todo el espacio encontramos

$$Q = -\frac{\bar{v}\lambda}{3} \left(\frac{nf}{2} k \right) \frac{\partial T}{\partial x} = -\frac{\bar{v}\lambda c'_V}{3} \frac{\partial T}{\partial x} \quad (19.46)$$

donde $c'_V = nfk/2 = n\tilde{c}_V/N_0$ es el calor específico por unidad de volumen, a volumen constante (N_0 es el número de Avogadro). Comparando la (12.46) con la (12.13) resulta finalmente

$$\kappa = \frac{1}{3} \bar{v}\lambda c'_V \quad (19.47)$$

Coeficiente de viscosidad

El cálculo del coeficiente de viscosidad η es enteramente análogo al precedente. Como antes el número de moléculas que atraviesan dS luego de haber chocado por última vez en dV es

$$-dS \frac{\bar{v}n}{4\pi\lambda} \mu d\mu d\phi e^{-r/\lambda} dr \quad (19.48)$$

El valor medio de la componente x de la cantidad de movimiento asociada con la velocidad de deriva U (que suponemos está en la dirección z) de las moléculas de dV es de

$$mU(x + x') = m \left(U(x) + \mu r \frac{\partial U}{\partial x} + \dots \right) \quad (19.49)$$

para cada molécula. Por lo tanto el flujo de cantidad de movimiento que atraviesa dS hacia $+x$ en la unidad de tiempo debido a las moléculas provenientes de dV es

$$\begin{aligned} &-dS \frac{mn\bar{v}U(x + x')}{4\pi\lambda} \mu d\mu d\phi e^{-r/\lambda} dr \\ &= -dS \frac{mn\bar{v}}{4\pi\lambda} \left[U(x) + \mu r \frac{\partial U}{\partial x} + \dots \right] \mu d\mu d\phi e^{-r/\lambda} dr \end{aligned} \quad (19.50)$$

Integrando sobre todo el espacio encontramos

$$\Sigma = \frac{nm\bar{v}\lambda}{3} \frac{\partial U}{\partial x} \quad (19.51)$$

Comparando la (12.51) con la (12.18) resulta finalmente

$$\eta = \frac{1}{3} nm\bar{v}\lambda \quad (19.52)$$

Comparación con los valores experimentales de los coeficientes de transporte

Los coeficientes que acabamos de calcular son

$$D = \frac{1}{3} \bar{v}\lambda \quad , \quad \kappa = \frac{1}{3} \bar{v}\lambda c'_V = \frac{1}{3} \frac{n}{N_0} \bar{v}\lambda \tilde{c}_V \quad , \quad \eta = \frac{1}{3} nm\bar{v}\lambda \quad (19.53)$$

donde

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{n\sigma} \quad (19.54)$$

Observemos ante todo que usando la (19.54) la conductividad térmica y el coeficiente de viscosidad se pueden escribir de la forma

$$\kappa = \frac{1}{3\sqrt{2}} \frac{\tilde{c}_V \bar{v}}{N_0 \sigma} \quad , \quad \eta = \frac{1}{3\sqrt{2}} \frac{m\bar{v}}{\sigma} \quad (19.55)$$

que nos muestran que ambos coeficientes *no dependen de la presión*, un hecho que a primera vista puede parecer sorprendente y que es una de las predicciones más llamativas de la teoría cinética. Si el número de moléculas por unidad de volumen se reduce, el camino libre medio aumenta en la misma proporción y su producto se mantiene constante. Esta predicción fue formulada por Maxwell, quien llevó a cabo experimentos para verificarla.

Experimentos modernos realizados con Argón muestran que a 40 °C la viscosidad se mantiene constante entre 0.01 y cerca de 50 Atm de presión, lo que indica que en este rango el modelo molecular de esfera rígida es adecuado. A presiones más altas la viscosidad aumenta y el modelo deja de ser adecuado, pero eso no es inesperado. Lo mismo ocurre con la conductividad térmica.

El hecho que tanto η como κ sean proporcionales a \bar{v} implica que tienen que variar como \sqrt{T} . Las mediciones muestran que esto es cierto con buena aproximación, aunque a temperaturas muy altas se observa un crecimiento mayor, debido a la disminución de la sección eficaz al aumentar la temperatura.

Tal vez resulte inesperado que la viscosidad de un gas aumente con la temperatura, ya que nuestras experiencias diarias se limitan a los líquidos, que tienen un comportamiento opuesto.

En cuanto al coeficiente de difusión, vemos que

$$nD = \frac{1}{3\sqrt{2}} \frac{\bar{v}}{\sigma} \quad (19.56)$$

debe ser constante a cualquier presión. Los experimentos con el Argón muestran que esto es aproximadamente cierto hasta presiones del orden de 300 Atm.

En conclusión, la teoría es cualitativamente válida en un amplio rango de temperaturas y presiones. En cuanto a los valores absolutos de los coeficientes de transporte el acuerdo no es tan bueno. El ajuste de los valores experimentales de D , κ y η del Argón con las fórmulas (19.53) da valores de σ que discrepan entre sí, pues se obtienen 16×10^{-16} , 8.8×10^{-16} y 22×10^{-16} cm², respectivamente, que dan diámetros moleculares de 2.25, 1.7 y 2.6 Å. Estos últimos valores son del mismo orden de magnitud, pero significativamente menores del que se deduce de la densidad del sólido a temperatura cero, que es de 3.35 Å.

Debe señalarse que estas discrepancias se deben principalmente a que nuestro tratamiento de las colisiones moleculares es demasiado elemental. Tratamientos más sofisticados, que requieren cálculos sumamente complicados, permiten eliminar muchas de ellas.