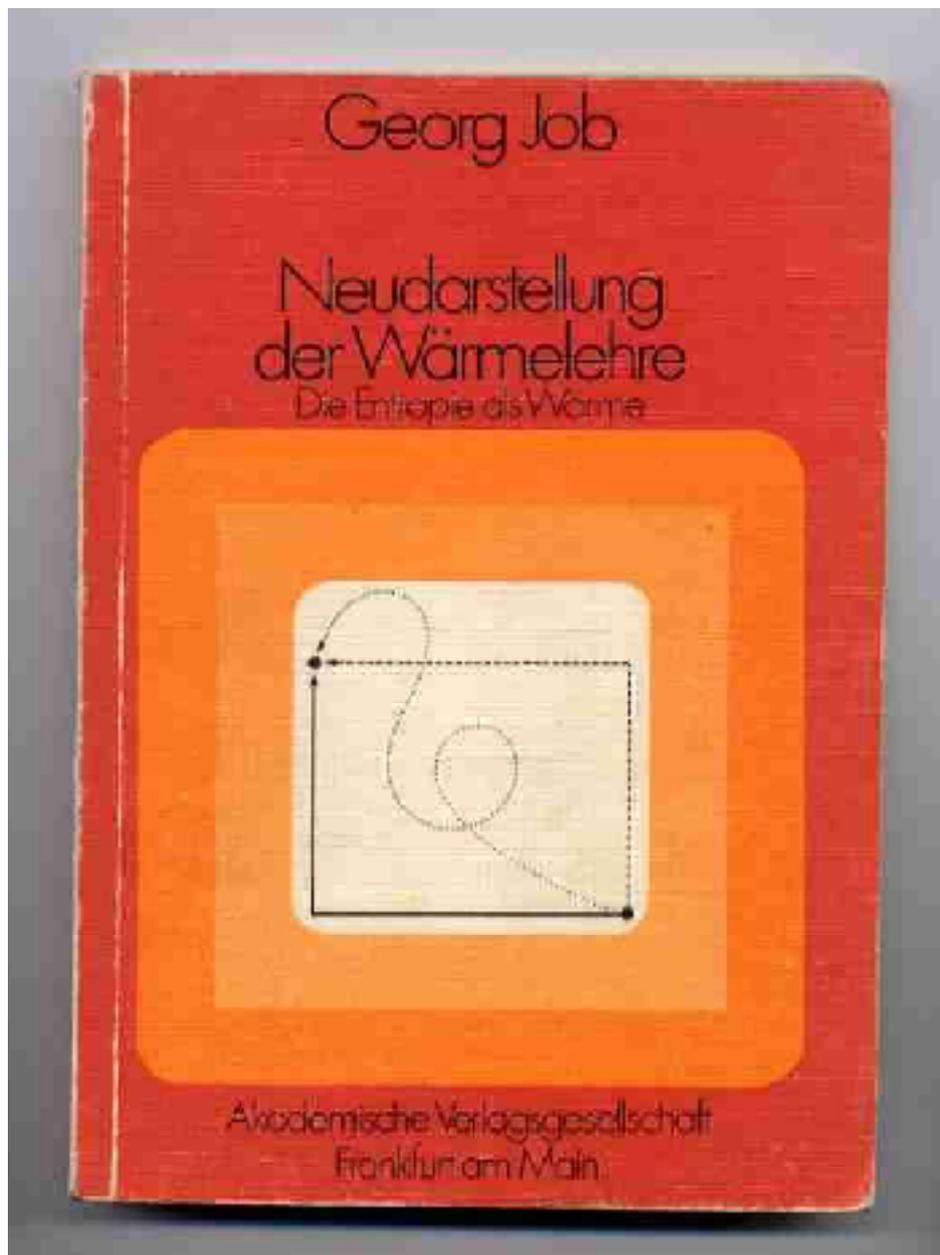


Georg Job

Nueva representación de la termodinámica

La entropía como calor



Traducción: Octavio Guzmán B. & Aminta Mendoza B.
Instituto Interdisciplinario de las Cinecias, Universidad
del Quindío, Colombia

CONTRAPORTADA

El estudio del calor o termodinámica, es en general de difícil entendimiento. La construcción parece arbitraria y no se encuentran suficientes analogías, por lo tanto sus relaciones con otras ramas de la física no pueden ser claramente establecidas. Uno se ve confrontado con una variedad de conceptos abstractos como entropía, entalpía, función de estado, energía libre, reversibilidad, fugacidad, etc.

El concepto “calor” ya muestra un contraste entre teoría e intuición. Él caracteriza en física una forma de transferencia y no una forma de ser de la energía. La magnitud de calor Q no es una función de estado, y su diferencial dQ es incompleto. La discrepancia entre teoría e intuición se manifiesta de manera significativa cuando se observa que incluso las personas con una formación científica en ciencias naturales no ven de manera clara estas relaciones. Por lo visto, manejamos nuestro medio con un concepto de calor, diferente al que tiene la física. Entonces, parece natural ensayar a construir una teoría basada en las representaciones intuitivas de calor. ¡Esto se logra en efecto!, y a pesar de un punto de partida diferente se llega de nuevo a la termodinámica conocida. Así su construcción reposa sobre otros fundamentos, se ordena conceptualmente de otra manera y esta libre de magnitudes introducidas solamente a partir de razones formales. Otra ventaja de esta nueva concepción es que la formulación matemática es más sucinta. Ella choca contra maneras de pensar de cien años.

La obra surge a partir de un curso dictado por el autor durante el semestre de verano en 1970 en Hamburgo.

CONTENIDO

1. Introducción.....	5
2. Estudio de la termodinámica pura	6
2.1. Calor	6
2.1.1 El concepto intuitivo de calor	6
2.1.2 Medida de calor*	10
2.1.3 Desarrollo del proceso de medición del calor*	13
2.2 Trabajo y temperatura	15
2.2.1 Energía Potencial y Teorema de la Energía.....	15
2.2.2 Potencial térmico	17
2.2.3 Tensión térmica	18
2.2.4 Temperatura	20
2.2.5 Máquina térmica	20
2.2.6 Trabajo térmico.....	21
2.2.7 Capacidad térmica	21
2.3 Generación de Calor*	22
2.3.1 Temperatura absoluta.....	22
2.3.2 Condiciones previas para la producción de calor	24
2.3.3 Procesos posibles e imposibles	25
2.3.4 Pérdida de trabajo	25
2.3.5 Conducción térmica	26
2.4 Contenido calórico en el punto del cero absoluto.....	28
2.5 Comparación con otras teorías termodinámicas	29
2.5.1 Confrontación con la representación habitual	29
2.5.2 Revisión histórica	33
3. Termodinámica General	37
3.1 Acoplamiento elástico	37
3.1.1 Comportamiento elástico	37
3.1.2 Magnitudes principales	39
3.1.3 Acoplamiento y contracoplamiento	40
3.1.4 Energía y Fuerzas	41
3.1.5 Acciones principales y colaterales	43

3.1.6. Comportamiento inestable	44
3.2 Reglas de cálculo para cocientes diferenciales	45
3.2.1 Transformación a nuevas variables	46
3.2.2 Regla de volcado.....	48
3.2.3 Reglas para la aplicación	52
3.2.4 Ejemplos de aplicaciones.....	55
3.2.5 Número necesario de cocientes conocidos	56
3.3 Ejemplos sencillos de acoplamiento térmico-mecánico	57
3.3.1 Deformación de un cuerpo.....	57
3.3.2 Banda de Caucho	60
3.3.2 Alambre de Acero	62
3.4 Cuerpo sometido a presión hidrostática.....	64
3.4.1 Ecuación principal y tipo de acoplamiento.....	64
3.4.2 Volumen	66
3.4.3 Contenido de entropía	67
3.4.4 Compresibilidad, coeficiente de dilatación, calor específico	68
3.5 Otros sistemas	70
3.5.1 Pila galvánica	70
3.5.2 Piezoelectricidad y piroelectricidad.....	71
3.5.3 Efecto magnetocalórico	73
3.5.4 Bimetal.....	75
3.6 Conceptos usuales.....	76
3.6.1 Formas de energía	76
3.6.2 Calor y trabajo, Primera ley.....	78
3.6.3 Temperatura y entropía. Segunda Ley.....	80
3.6.4 Entalpía, funciones termodinámicas	81
3.6.5 Trabajo útil maximal.....	84
3. 7 Los métodos de cálculo usuales.....	90
3.7.1 Funciones características, relaciones de Maxwell	90
3.7.2 Proceso Cíclico	92
3.7.3 Proceso sistemático de Cálculo	94
3.7.4 Ejemplos de Aplicaciones.....	96
4. Termodinámica Química.	99

4.1 Consideración preliminar.....	99
4.2 Cantidad de materia	101
4.3 Potencial de materia.....	102
4.3.1. Energía y potencial	102
4.3.2. Tendencia a la propagación	105
4.3.3. El agua como ejemplo numérico	107
4.4.1 Exigencia de volumen y exigencia de entropía de un material; “masa molar”	110
4.4.2 Ecuación principal y acoplamientos	112
4.5. Transformación de sustancias	114
4.5.1. Condición de Cambio.	115
4.5.2 Acoplamiento de V , S y \mathbf{x}	117
4.5.3. Transformaciones	119
4.5.4. Transiciones λ	120
4.6. Cuerpos homogéneos.	121
4.6.1. Grado de una magnitud.....	122
4.6.2. Fraccionamiento de una magnitud.	124
4.6.3. Reducción de coeficientes	125
4.7 Leyes asintóticas en el caso de dilución grande	126
4.7.1 Ley límite para potencial de materia	126
4.7.2 Propiedades de gases diluidos	127
4.7.3. Potencial de materia en mezclas	129
4.7.4 Osmosis, punto de ebullición y punto de congelación de soluciones diluidas	131
4.7.5 Ley de la acción de masas	133
4.7.6 Equilibrio de soluciones	134
4.8 Influencia de campos externos.....	136
5. Termodinámica de los procesos con producción de entropía	138
5.1 Ejemplo mecánico	138
5.2 La ley de <i>Onsager</i>	140
5.3 Acoplamiento entre corrientes de carga y entropía	142
5.4 Otros ejemplos	145

1. Introducción

El estudio del calor o termodinámica es en términos generales difícil de comprender, y debido a su poca visualización es de difícil acceso para el estudiante. Su construcción es muy particular y está poco relacionada con la mecánica o la electrodinámica, por lo cual no se pueden encontrar analogías profundas, y en consecuencia sus relaciones no se pueden establecer claramente mediante comparación con otras áreas de la física. Si nos basamos en la concepción con la cual enfrentamos los problemas diarios de nuestro medio, entonces el entendimiento de la termodinámica se dificultará aun más. Existe una variedad de conceptos tales como entropía, entalpía, función de estado, proceso cíclico, energía libre, reversibilidad, fugacidad etc., los cuales por su abstracción y variedad no le facilitan al estudiante su visualización. Por ejemplo, el mismo concepto “calor” muestra una contradicción clara entre teoría y la experiencia diaria: mientras nos referimos a diario al calor que se produce en una estufa, al calor que contiene una habitación, y al calor que sale de la habitación cuando la ventana está abierta, la física de ninguna manera habla del calor generado en la estufa o del calor contenido en la habitación o del calor que fluye a través de la ventana. La palabra calor significa, estrictamente en la física teórica, la energía suministrada a un cuerpo mediante radiación o mediante un movimiento molecular irregular, y no hace referencia a una contribución de energía ya contenida en la materia o que surge de la materia. Al igual que el “trabajo”, “el calor” en la física significa una forma de transferencia de la energía y no una manera de ser de esta; en el idioma matemático en el cual se expresa comúnmente la termodinámica: la magnitud del calor Q al igual que el trabajo no es una función de estado y su diferencial dQ no es completo. La discrepancia entre teoría y experiencia se manifiesta especialmente si se observa que incluso los mismos físicos, a menudo no logran establecer claramente sus relaciones. Se mantiene la idea por ejemplo que a un cuerpo no sólo se le puede suministrar calor sino que él también lo contiene, lo cual desde el punto de vista de la experiencia diaria se entiende, pero desde el punto de vista de la teoría es falso, ó solo es válido bajo condiciones muy particulares. Aparentemente nos desenvolvemos bien con otros conceptos de calor, diferentes al de la física, sin que largos años de enseñanza en la escuela y en la universidad lo cambien. Por esta razón vale la pena ensayar, y así sea sólo como un juego mental, si es posible fundamentar una teoría termodinámica que parta de la representación elemental de calor. Lo que nadie tomó en serio es posible. A pesar de emplear puntos de partida totalmente diferentes es posible regresar a la termodinámica conocida. De este modo, la construcción de la enseñanza reposa en otros fundamentos, los cuales están ordenados de otra manera y libres de magnitudes que se introducen solamente por razones formales. A favor de la nueva concepción se tiene el ser matemáticamente sucinta, conceptualmente coherente y que corresponda a la vez con la visión del lego. En contra de esa concepción se tiene el que ella choca con la manera de pensar por más de cien años. Este contraste se puede suavizar evitando por el momento, en lo posible, el uso de la palabra calor tal como se ha usado en el idioma científico.

En la próxima sección no podemos todavía prescindir del término “calor”, pero lo haremos posteriormente en razón de hacer una construcción unívoca, a pesar de que debido a esto las afirmaciones sean menos concisas y visualizables.

2. Estudio de la termodinámica pura

Esta parte se dedica a los fenómenos del calor propiamente dicho. Aquí se aclararán desde sus fundamentos la medición, propagación y producción de calor, la transformación de la energía mediante transferencia de calor y conceptos tales como temperatura, capacidad calorífica y máquinas termodinámicas. Las leyes que describen las relaciones entre magnitudes térmicas y otras magnitudes físicas, es decir fenómenos tales como dilatación térmica, enfriamiento adiabático, calor de transformación, termoelectricidad, serán objeto de capítulos posteriores.

2.1. Calor

En física se acostumbra representar las regularidades existentes como relaciones matemáticas entre magnitudes. Las magnitudes se definen mediante una norma dada por la manera como se miden o como se calculan a partir de magnitudes medibles. Para proceder de manera consecuente mediante esta definición debemos, en primera estancia, hacernos una visión cualitativa sobre esta área. Sólo después podemos de manera clara definir ó elegir los métodos de medición que fijan las magnitudes calóricas, de tal manera que estas últimas contengan las propiedades que se le atribuyen en el lenguaje diario. Esto naturalmente presupone que la naturaleza actúa de tal manera que lo permita.

2.1.1 El concepto intuitivo de calor

¿Qué representación tiene un lego del calor? Se pueden encontrar diferentes niveles de pensamiento. Brevemente:

1. El primer nivel: El calor, al igual que el frío, es una propiedad que posee un cuerpo. Esta se puede obtener mediante frotamiento o encendiéndole fuego. Cuando la acción cesa desaparece el estado del calor. Un cuerpo caliente se enfría lentamente por si mismo de la misma manera que uno frío se calienta.
2. El segundo nivel: El calor y el frío se encuentran en el cuerpo en diferentes cantidades. Mientras más calor esté contenido en un objeto más caliente nos parecerá. Para calentar un cuerpo grande se requiere de más calor a cuando se quiere calentar un cuerpo pequeño. Cuando un objeto se enfría, el calor no se destruye, sino que fluye al medio. Al colocar una olla caliente en agua fría, el agua externa se calienta. Calor y frío pueden ser generados. El calor por ejemplo puede ser generado en la resistencia de una estufa eléctrica y el frío en un refrigerador.

3. El tercer nivel: La razón por la cual un objeto se percibe caliente es el calor contenido en él. Frío es ausencia de calor, éste no se produce en un refrigerador sino que allí se le extrae el calor por medio del sistema de enfriamiento y se le entrega al medio ambiente. La cantidad de calor que se extrae no se destruye sino que se distribuye en el medio, de la misma manera como las ondas de agua se propagan cuando se arroja una piedra en un lago, ó como se pierde el sonido en un medio.

En el primer nivel de pensamiento el calor se considera solamente como intensidad, como “estar caliente”.

En el segundo nivel de pensamiento se encuentra adicionalmente una representación de cantidad. Es de resaltar que aquí, tanto calor como frío son generados pero por lo menos a primera vista son indestructibles.

En el tercer nivel de pensamiento esa concepción se simplifica y se considera que el frío es la falta de calor, mientras que las demás detalles de la segunda etapa son iguales.

Queremos conectar nuestra representación y análisis con la última representación, la cual es la más desarrollada. De acuerdo a esta, el calor está contenido en cada cuerpo en cantidades menores o mayores. Éste puede ser suministrado a un objeto o extraído de él. Su magnitud total se puede aumentar pero nunca disminuir. Como fundamentación de esta imagen se dan algunos resultados de observaciones sencillas y su explicación acorde a esta representación.

a) Generación de calor

La figura 1 muestra algunos ejemplos para procesos mediante los cuales se produce calor. La experiencia nos enseña que el calor sólo se produce mediante la utilización de algo, a saber, mediante la utilización de un material inflamable (fuego), fuerza (fricción), corriente (calentamiento eléctrico), etc. tal como en el idioma diario se suele decir.

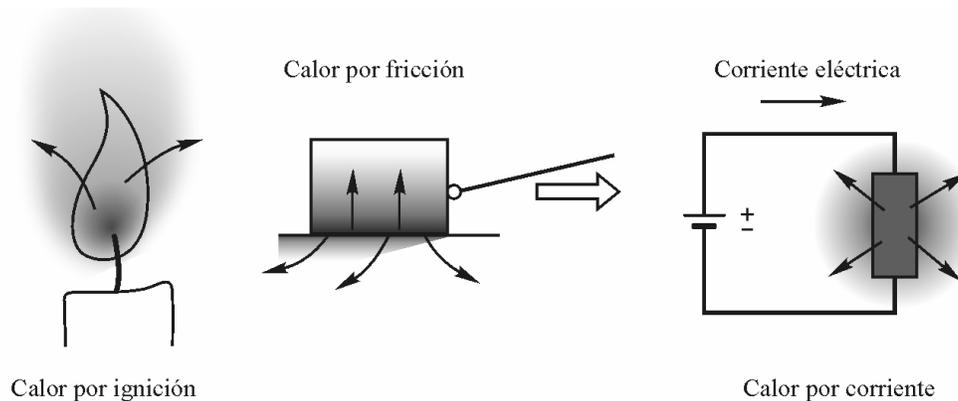


Fig. 1

b) Distribución del calor

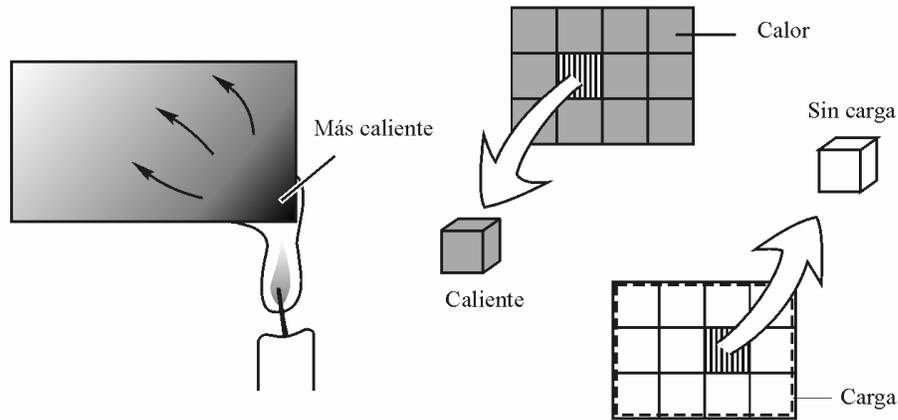


Fig. 2

El calor suministrado se distribuye, más o menos rápido, de manera uniforme en un cuerpo homogéneo (figura 2). Al dividirse las partes internas son tan calientes como las externas. La diferencia con un conductor cargado eléctricamente es que la “electricidad” sólo se localiza sobre la superficie mientras las partes internas no tienen carga.

c) Transferencia de Calor

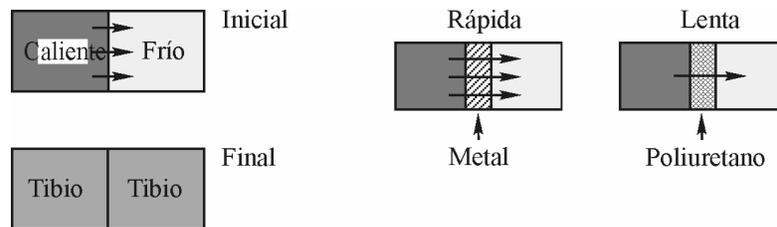
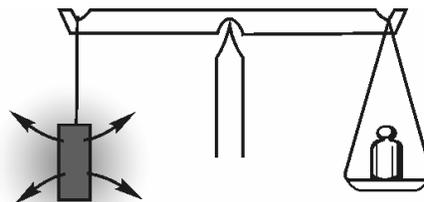


Fig. 3

El calor fluye de los cuerpos más calientes a los cuerpos más fríos hasta que los dos son igual de calientes (Figura 3). Por algunos materiales atraviesa más fácilmente el calor (metales), mientras por otros lo hace con mayor dificultad (poliuretanos). Los buenos conductores se emplean para transferir calor y los malos conductores se emplean para reducir la transferencia de calor.

d) El peso del calor



Equilibrio no
perturbado

Fig. 4

Al enfriar un sistema no observamos en la medición que sea más liviano (Figura 4). Por lo tanto consideramos que el calor no tiene peso. No podemos definir lo que es el calor; pero podemos caracterizarlo a través de sus propiedades.

e) Dilatación e intercambio de calor

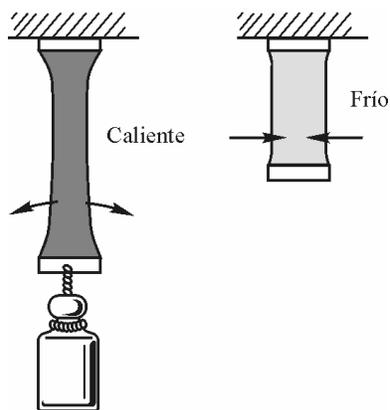


Figura 5

La temperatura de una banda de caucho depende de la dilatación, cuando no cambia su contenido de calor. Al estirar una banda se calienta y comienza de manera lenta a entregar calor al medio hasta que el exceso de temperatura desaparezca (Figura 5). Si la banda de caucho se relaja, entonces se enfría y el calor retorna del medio hacia la banda.

Si el pistón de un cilindro lleno de gas se relaja, la temperatura del gas disminuye, y en el caso de compresión del gas, la temperatura del gas se incrementa (Figura 6). Si el pistón no está aislado (no conserva el calor), entonces al igual que en la banda, se equilibra el calor con el medio. Los cuerpos sólidos ó líquidos se comportan de manera similar a lo discutido, pero los efectos que se observan son pequeños.

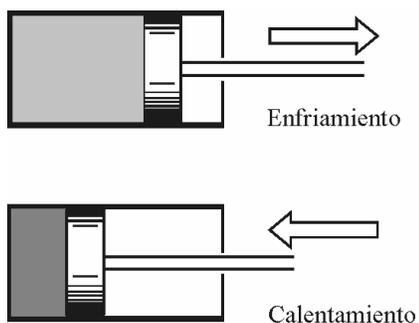


Figura 6

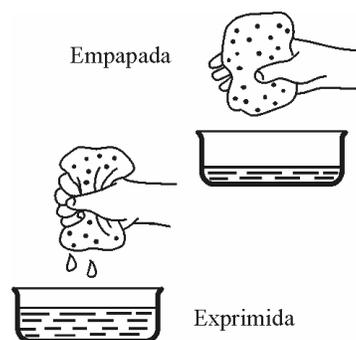


Figura 7

La comparación con una esponja (Figura7) permite de manera visual entender cómo ocurre la absorción de calor en el gas contenido en el cilindro ó la manera como se puede expulsar calor de un cuerpo. Este comportamiento de la materia se estudiará posteriormente.

f) Acción del calor

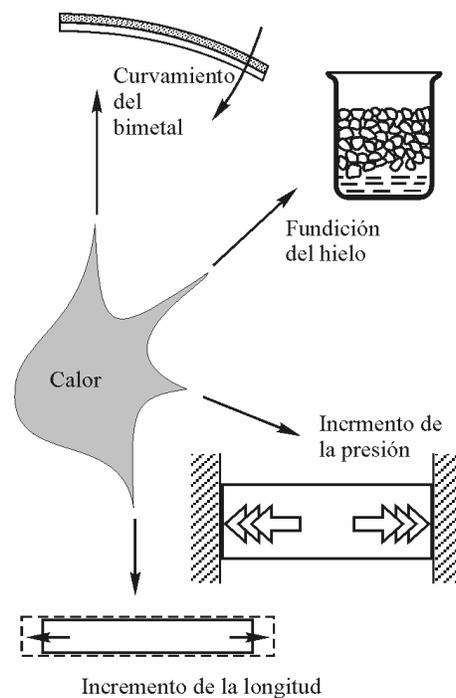


Figura 8

La consecuencia más importante del suministro del calor es el incremento en la temperatura. Además de ésta, se observa un gran número de comportamientos complementarios (Figura 8). Así por ejemplo una varilla metálica se dilata, una lámina bimetálica se encorva, el hierro deja de ser magnético, el voltaje entre bornes de una pila electrolítica disminuye, el hielo se derrite y el agua se evapora. En especial es de observar que el hielo derretido y el agua que hierve no se vuelven más calientes, solamente se incrementa la cantidad de agua derretida y la cantidad de vapor. Estas transformaciones son excepciones en las cuales no se percibe directamente la acción principal del calor. En el caso de extracción de calor los efectos desaparecen de nuevo: La varilla de metal se acorta, el bimetal se aplanan, el hierro se vuelve magnético, el agua se congela etc.

Como el lector lo habrá notado, lo que hemos llamado calor se diferencia de aquello que usualmente la termodinámica entiende por ello. Allí la palabra “calor” designa una forma especial de transferencia de la energía. En nuestra representación, por el contrario, el calor es más bien comparable con la carga eléctrica, la masa o la cantidad de sustancia. Por ejemplo, el término “carga térmica” tendría sentido para nosotros. Con el fin de evitar confusiones con los conceptos usuales de la física, en el futuro colocaremos a la palabra “calor” y a lo que involucra un (*). Lo anterior en el caso de que se esté significando el nuevo concepto, y con (·) cuando se trate del usual.

2.1.2 Medida de calor*

Hasta ahora hemos considerado al calor con sus propiedades y efectos de manera puramente cualitativa. Con el objeto de construir una teoría a partir de estos conceptos, la

cual se pueda verificar experimentalmente, necesitamos una medida para la cantidad de calor* y la fortaleza de su acción. Antes de definir esta medida debemos considerar algunas ideas preliminares.

Una primera consecuencia de considerar que el calor* no se destruye, es la de que un proceso que genere calor* no puede ser reversible como una película que se devuelve, debido a que el calor* se destruiría de nuevo, lo cual contradice nuestro postulado. En el caso de un proceso reversible, es decir, que pueda hacer que sus etapas sucedan en sentido contrario, sabemos que no habrá generación de calor*. Para evitar errores a través de un incremento no controlado del calor* lógicamente exigiremos que solo pueda ser transferido al aparato de medida, a través de procesos reversibles. Esto nos dificulta enormemente la medida pero es ante todo indispensable.

¿Cuáles son los procesos reversibles? En el numeral anterior los procesos de a) hasta c) con toda seguridad no lo son. Nunca se ha observado que el calor*, ni los gases emitidos que produce una vela encendida, los cuales han sido transferidos al medio ambiente, retornen al cabo de la vela y ésta se vuelva larga otra vez. Tampoco se da el caso en el que el calor* por sí mismo se concentre en un lugar o que éste fluya de un cuerpo frío a uno caliente. Nunca se espera reversibilidad para procesos que suceden por sí mismos, pues no se entendería porqué ellos no suceden en el sentido contrario de la misma manera.

Por el contrario los procesos mencionados de e) hasta f) pueden, en el caso ideal, suceder estrictamente en el sentido contrario. Cuando una banda de caucho bien aislada que ha sido dilatada en pasos, se va calentando en pasos y vuelve a su estado inicial cuando se relaja. De la misma manera el intercambio de calor* de la banda de caucho con el medio ambiente es fundamentalmente reversible. En el caso en que se proceda lentamente, de manera que la banda de caucho no se caliente apreciablemente, o a saber, que para una relajación correspondiente no se enfríe mucho respecto al medio, entonces desaparece la diferencia entre el camino de ida y de vuelta, el cual se manifiesta en el comportamiento de la temperatura (figura 9). De la misma manera a los cambios de temperatura, hay reversibilidad en otros cambios originados por el suministro de calor* como la longitud, volumen, estados agregados.

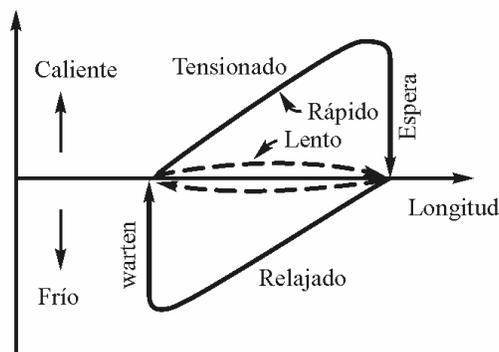


Figura 9

Con el fin de determinar cuantitativamente una cantidad de calor* dada, podemos pensar por ejemplo el siguiente camino: Podríamos suministrarle calor a una varilla de un metro de longitud. – Sin preocuparnos por los procesos involucrados – y la varilla se dilataría.

Cuando la varilla alcanza 1.001 metros de longitud suprimimos el suministro de calor, tomamos una varilla idéntica y procedemos de la misma manera. Después repetimos el proceso con una tercera y cuarta varillas, y así sucesivamente hasta que todo el calor* sea suministrado. Podríamos también haber utilizado la misma varilla, teniendo en cuenta que cada vez que alcance la medida es necesario “vaciarla”, para que mediante enfriamiento vuelva a medir un metro. Nada se opone a la conjetura de que para lograr el dilatamiento de una varilla de un metro a 1.001 metros se requiere siempre la misma cantidad de calor*, por lo tanto solo necesitamos contar las varillas que han sido calentadas de esta manera y tendríamos una medida para la cantidad de calor que había al principio. Este método es análogo a la medición de una cantidad de agua mediante llenado de vasos (Figura 10).

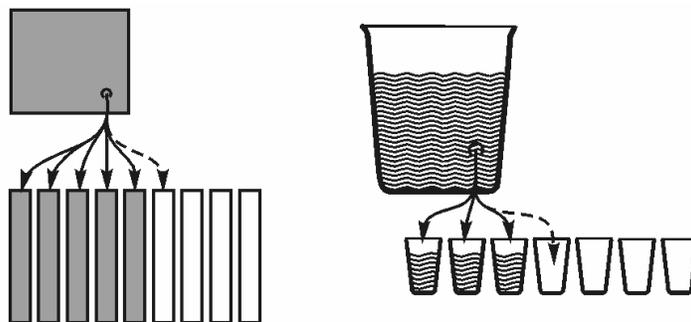


Figura 10

De manera análoga podríamos haber fundido cubos de hielo del mismo tamaño. La cantidad de calor* que, bajo condiciones fijas, derrite un cubo de hielo bien definido, podría fijarse como unidad de medida. De la experiencia se sabe, que en el proceso de fundición da lo mismo utilizar dos cubos de hielo separados espacialmente o dos que están en contacto, así como también uno que sea el doble de pesado. Lo mismo es válido para n

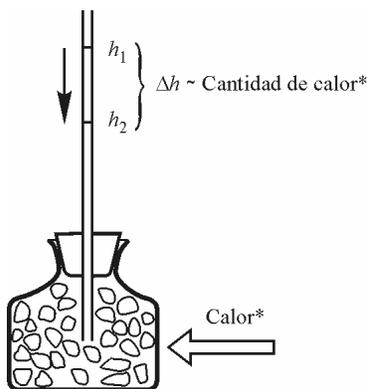


Figura 11

cubos de hielo. Por lo tanto en vez de contar cubos de hielo, podríamos medir la cantidad de hielo fundido como medida de calor. Con estos conocimientos se puede construir un dispositivo de medición de fácil uso. El agua derretida ocupa un volumen menor al que ocupa el hielo. Este cambio de volumen lo podemos usar como testigo. Por ejemplo se puede utilizar un calorímetro de hielo y agua dotada de un capilar (Calorímetro de hielo de Bunsen) en el cual podemos observar el nivel del agua, es decir, el cambio en volumen del agua (Figura 11). Cuando se suministra calor*, el nivel del agua disminuye, en el caso de

ceder calor el nivel del agua sube (El agua se congela). En lo referente a la determinación del volumen este dispositivo es análogo a una probeta, que contiene una cantidad de agua que se quiere medir.

2.1.3 Desarrollo del proceso de medición del calor*

Analicemos ahora la manera como el calor es transferido de un objeto al calorímetro de hielo, o a cualquier otro “calorímetro” (por ejemplo un conjunto de varillas de un metro). Como sabemos, un cuerpo se dilata cuando se le suministra calor* y se contrae cuando cede calor*, de manera inversa, cuando se comprime cede calor* y cuando se relaja toma calor*. Este fenómeno se utiliza para la transferencia de calor* de la misma manera como se utiliza la esponja para transferir agua de un recipiente a otro. Como dispositivo práctico podemos imaginarnos una cámara cilíndrica, llena de gas con un pistón, mencionada anteriormente, la cual se encuentra aislada térmicamente y en la que su parte frontal ha sido cambiada por una "válvula térmica" (Figura12). El dispositivo de pistón debe colocarse en contacto con diferentes objetos que se quieran estudiar. También serían adecuados otros, como por ejemplo la banda de caucho.

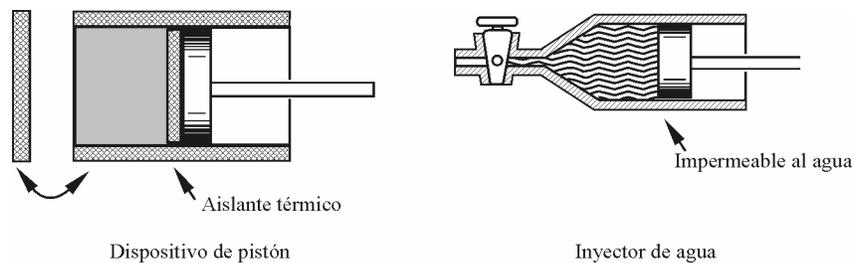


Figura 12

Si quisiéramos saber, cuánto calor* se requiere para dilatar una varilla de 1m a 1.001 m, la medición podría desarrollarse de la siguiente manera (Figura13):

- Inicialmente, el dispositivo de pistón con la válvula abierta, está en contacto con el calorímetro de hielo. Al extraer una parte de calor*, el nivel del agua aumenta en el capilar.
- Ahora separamos el dispositivo de pistón del calorímetro y manteniendo cerrada la válvula para evitar pérdidas de calor*, lo conectamos a la varilla.
- Transferimos calor* a la varilla, hasta que ésta varié su longitud en la cantidad deseada.
- El resto del calor* lo transportamos de nuevo al calorímetro, manteniendo la válvula cerrada.
- El excedente de calor* lo trasferimos al calorímetro. El nivel del agua en el capilar desciende un poco, mientras que el dispositivo de pistón vuelve a su posición inicial.

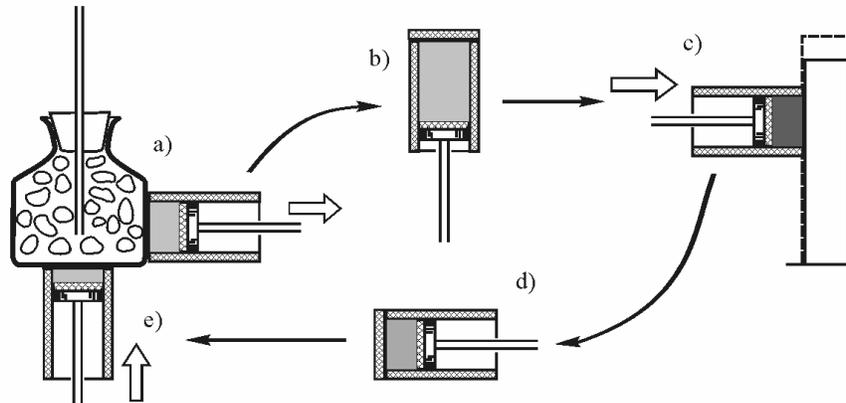


Figura 13

La diferencia entre la altura inicial y final en el capilar deberá ser proporcional al calor* transferido a la varilla, siempre y cuando a lo largo del proceso no exista intercambio de calor*, ya sea porque se cede al medio ó proviene de él. Este intercambio de calor* no deseado se evita mediante un buen aislamiento, la generación la evitamos mediante estricta conservación de la reversibilidad.

¿Qué tanto se satisface la última condición en nuestro proceso? Hemos visto, que los pasos a), c), y e) son reversibles cuando se realizan de manera lenta. Naturalmente debe evitarse cualquier rozamiento entre pistón y la pared del cilindro, ya que esto irremediamente conduce a la producción de calor*. En el caso de los pasos b) y d) surgen dificultades. Si colocamos el dispositivo de pistón en contacto con un cuerpo caliente, la tapa frontal será presionada hacia fuera o aumenta la presión del gas cuando mantengamos fija la posición del pistón. Esto sucede debido a que el calor* fluye del cuerpo caliente hacia el dispositivo de pistón más frío, debido a lo cual, el gas del dispositivo trata de dilatarse. Procesos que se den por si mismos, no se pueden admitir durante la medición, como se discutió anteriormente. Por lo tanto, antes de que el dispositivo de pistón sea puesto en contacto con el cuerpo debemos comprimir el gas en el interior y con ello calentarlo, hasta que la tapa frontal durante un contacto corto quede en reposo. Solamente en ese momento podemos extraer calor* del cuerpo caliente. De manera análoga se procede cuando el cuerpo es mas frío que el dispositivo de pistón. Teniendo en cuenta las reglas anteriores, los pasos b) y d) también serán reversibles.

De esta manera hemos encontrado un método de medición útil, el cual ha sido desarrollado a partir de las consideraciones iniciales. Las cuales en forma resumida establecen:

- a) Todo cuerpo en un estado dado contiene una cantidad dada de calor*.
- b) El calor* se crea pero no se destruye.

A diferencia de lo dicho anteriormente, ahora estamos en condiciones de verificar cuantitativamente estos postulados.

Para poder verificar el postulado a) se requiere, que la medida de la cantidad de calor* de un cuerpo en un estado dado, tenga el mismo valor respecto a una referencia, independientemente de que sea empleada en la medición el procedimiento anterior o uno

equivalente, teniendo en cuenta la calibración. Lo anterior es independiente de que para la transferencia de calor se haya usado el dispositivo de pistón, la banda de caucho, los trozos de hielo o las varillas de un metro.

Con el objeto de confirmar el postulado b), se puede extraer calor * de un calorímetro y transferirlo a algún dispositivo aislado térmicamente del medio, por ejemplo transferirlo a una caldera de una máquina de vapor, una lámpara incandescente o a un termoelemento. Posteriormente el calor* dispersado debe ser colectado nuevamente con el dispositivo de pistón y conducido de nuevo al calorímetro. Si al final todos los cuerpos empleados alcanzan su estado inicial, en base al postulado a), sabemos que ellos no contienen más calor* y que todo el calor* adicionalmente generado debe encontrarse en el calorímetro, en donde podemos de manera inmediata determinar su cantidad. El postulado b) sería falso, si en un experimento, y así sea uno solo, encontráramos que el calorímetro al final indica menos calor* que al comienzo.

La experiencia muestra -de manera indirecta- que nuestros postulados realmente se cumplen. De esta manera, el calor* se define como una magnitud física a través de los métodos de medición mencionados, la cual designaremos con S . Decimos "indirectamente" porque, como se verá más tarde (numeral 2.5.1), el calor* en la termodinámica usual se equipara a la entropía. La comparación de estas magnitudes permite discurrir acerca de las propiedades del calor*. Por esta razón, aquí y en lo que a continuación sigue, haremos referencia a la experiencia, sin haber realizado realmente la medición, ya que los resultados que darían los experimentos son fácilmente predecibles.

2.2 Trabajo y temperatura

La transferencia de calor* está ligada con la realización de trabajo, ya que el movimiento del dispositivo de pistón, la dilatación de la banda de caucho etc. requieren trabajo. A continuación nos ocuparemos de las transformaciones de energía relacionadas con estos procesos.

2.2.1 Energía Potencial y Teorema de la Energía

El transporte de un elemento dm de masa de agua, de un recipiente (I) a otro (II) requiere de un trabajo de levantamiento, debido a que la ubicación de los recipientes se diferencia en una altura Δh . Este trabajo de levantamiento que debe realizarse está dado por:

$$dW = \Delta h \cdot g \cdot dm$$

(g = "la aceleración de la tierra"). Este trabajo de levantamiento es almacenado y se obtiene de nuevo mediante la inversión del proceso. Esto exige que el proceso de levantamiento se realice de tal manera que se garantice su reversibilidad. Esta clase de trabajo almacenado se denomina también energía potencial (o energía de posición), y nos indica que a la cantidad de agua dm en el recipiente II le corresponde una energía potencial, cuya magnitud es

mayor en una cantidad dW , en relación a la que se tiene en el recipiente ubicado en el lugar I,

$$dE_{II} - dE_I = dW .$$

Se debe tener en cuenta que dm en el recipiente (I) también puede poseer una energía de posición –respecto a un recipiente que está más bajo–. El valor absoluto de esta energía no es determinable, únicamente lo es la diferencia con respecto a un sistema de referencia seleccionado. De acuerdo a lo anterior, consideremos ahora el proceso de transferencia de calor*. Así por ejemplo, el proceso mediante el cual el dispositivo de pistón “eleva” la cantidad de calor* dS de un cuerpo frío (I) a un cuerpo caliente (II), sucede mediante la realización de una cantidad de trabajo. Igualmente este “trabajo de levantamiento” dW , con algún cuidado, se puede recuperar nuevamente debido a que el proceso es, en principio, reversible. A la cantidad de calor* dS en el cuerpo II le podemos asignar una energía potencial, la cual será mayor en dW , a la energía potencial contenida en I:

$$dE_{II} - dE_I = dW .$$

De igual manera se requiere un trabajo dW cuando una cantidad de carga eléctrica dQ se transporta de un cuerpo (I) a un segundo cuerpo (II) “con carga más alta”. Este dW se puede recuperar nuevamente en su totalidad cuando el desplazamiento de carga se realice en dirección contraria. La diferencia del trabajo almacenado, potencialmente disponible, dE durante la permanencia de la carga en el cuerpo II respecto a I es, tal como en los casos tratados anteriormente:

$$dE_{II} - dE_I = dW .$$

Además de las formas de almacenar trabajo, discutidas hasta ahora, existen muchas otras. Así por ejemplo un resorte de acero expandido, una bala en su vuelo, una rueda volante en movimiento, un condensador cargado, un solenoide que conduce corriente, representan una fuente de trabajo, o como se dice, una determinada energía (elástica, cinética, eléctrica, magnética, etc.). En todos los procesos observados en la naturaleza, generalmente el trabajo pasa de una u otra forma de almacenamiento. Así por ejemplo, cuando una esfera de acero cae sobre una superficie rígida, la energía potencial inicial (trabajo de levantamiento almacenado) pasa a ser energía cinética (almacenada como trabajo de aceleración) y después mediante el choque, la energía pasa a ser energía elástica almacenada en trabajo de deformación. Para un lanzamiento hacia arriba el proceso se da en sentido inverso. Uno de los avances más significativos en el siglo pasado fue haber reconocido que a pesar de que el trabajo se transforme, de una forma de almacenamiento en otra, el trabajo total almacenado permanece invariante, es decir, el trabajo ni se crea ni se destruye. De acuerdo a esto, cuando la energía desaparece de un sitio debe aparecer en otro en alguna otra forma, y viceversa. Este hecho generalmente se conoce como teorema de la conservación de la energía.

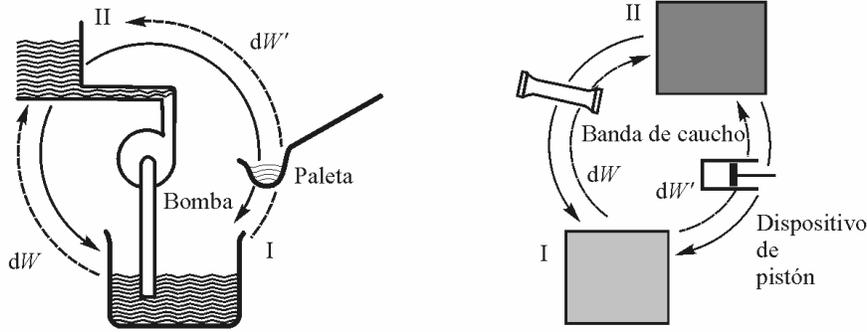


Fig. 14

Aplicando esto a la transferencia de calor*, caso de importancia para nosotros, se obtiene a partir del teorema de conservación de la energía que el trabajo realizado dW – así como en los casos del agua o del desplazamiento de carga- debe ser independiente de la trayectoria y del equipo que se utilice (dispositivo de pistón, banda de caucho, etc.) (Figura 14). Si no fuese así se podría producir o hacer desaparecer trabajo, mediante el transporte de calor ascendiendo por un camino y retornando por otro, lo cual contradice el teorema de energía.

2.2.2 Potencial térmico

Bajo el “potencial” \mathbf{y} , en un determinado lugar, se entiende generalmente la energía potencial dE de una pequeña cantidad dM (sustancia, carga, masa, calor*, etc.), en este lugar, dividida por esta cantidad

$$\mathbf{y} = \frac{dE}{dM}.$$

De esta manera la diferencia del potencial $\Delta\mathbf{y}$ entre dos lugares esta dada por el cociente entre el “trabajo de levantamiento” dW para la cantidad dM –esto es, el trabajo necesario para trasladar dM de un lugar a otro- y la cantidad dM :

$$\Delta\mathbf{y} = \frac{dW}{dM}.$$

Solo $\Delta\mathbf{y}$ es realmente medible, no así \mathbf{y} . Mientras que la energía potencial (para M pequeño) es proporcional a la cantidad, el potencial es independiente de dicha cantidad, es decir, solo es función de lugar. \mathbf{y} de alguna manera la podemos considerar como “nivel del trabajo” en el cual se encuentra la cantidad (agua, electricidad, calor*...). La fuente de trabajo, es decir la energía potencial, es pues el producto de la altura del nivel y de la cantidad que se encuentra a esa altura, el trabajo de levantamiento es la energía requerida para subir la cantidad a un nivel más alto.

Ejemplos:

a) La Fuerza Gravitacional: $dW = dm \cdot g \cdot \Delta h =$ Trabajo de levantamiento de la masa dm en el campo gravitacional,

$$\frac{dW}{dm} = \Delta(g \cdot h) \quad g \cdot h = \text{Potencial gravitacional.}$$

b) Electrostática: $dW =$ Trabajo de desplazamiento de la carga dQ en el campo eléctrico

$$\frac{dW}{dQ} = \Delta \mathbf{y} \quad \mathbf{y} = \text{Potencial eléctrico.}$$

c) Termodinámica: $dW =$ Trabajo para la transferencia de la cantidad de calor* dS ,

$$\frac{dW}{dS} = \Delta T \quad T = \text{Potencial térmico.}$$

Mediante esta ecuación para el calor* definimos un potencial el cual hemos denominado T . Esta magnitud hasta ahora sólo la podemos determinar en relación a un cuerpo de referencia (Por ejemplo en un calorímetro de hielo-agua). La energía potencial dE de una cantidad de calor* dS en un cuerpo con el potencial térmico T está dado por:

$$dE = T \cdot dS .$$

Tomemos un fragmento de un cuerpo de referencia caliente. Para agregarle una pequeña cantidad de calor a este fragmento, requerimos de un trabajo de igual magnitud, al que se hubiera requerido para agregarlo al cuerpo entero. Es decir T no cambia por fragmentación del cuerpo. En el caso de un potencial eléctrico la situación es diferente. Para determinar el potencial de un conductor cargado, se mide generalmente el trabajo requerido para trasladar una carga de prueba dQ desde el infinito como lugar de referencia (Figura 15). En el caso de fragmentación, la carga originaria que existía en el cuerpo se distribuye sobre una superficie mayor, mientras que disminuyen la densidad de líneas de campo y con ello las fuerzas de campo, contra las cuales se debe realizar un trabajo.

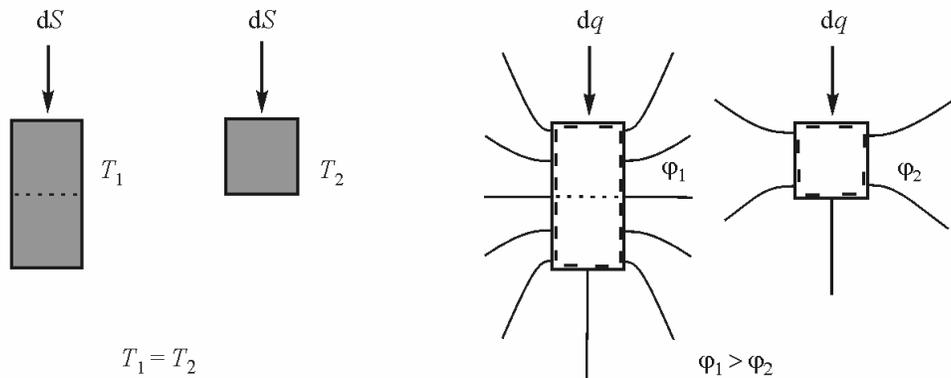


Fig. 15

2.2.3 Tensión térmica

Un cuerpo se calienta paso a paso con porciones pequeñas de calor* dS mediante, por ejemplo, un dispositivo de pistón. En cada paso debemos comprimir más el gas, es decir que se debe utilizar más trabajo en cada paso, para introducir el calor* en el cuerpo.

Pareciera dar la impresión que el calor* en el cuerpo, estuviese bajo una presión o tensión la cual aumenta con el grado de calentamiento. Esta “tensión térmica” la llamaremos t .

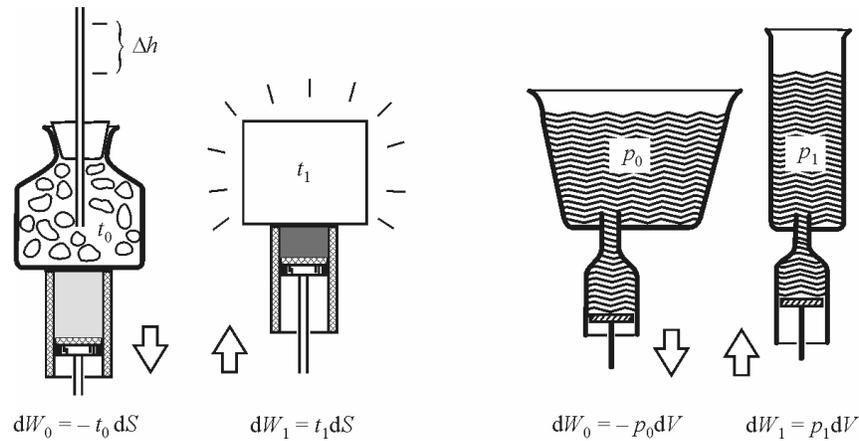


Fig. 16

Este fenómeno es bien entendible, en el caso de transporte de agua de un recipiente con la presión hidrostática p_0 a otro recipiente con la presión p_1 , debido a que el nivel del agua sube continuamente (Figura 16). Para transportar un volumen de agua dV aplicamos inicialmente un trabajo: $dW_0 = -p_0 dV$. El signo es negativo porque realmente se trata de una ganancia y no de un gasto. (Como norma, cuando hay un suministro de trabajo al sistema en referencia se pone positivo y en el caso de extracción se calcula negativamente.) Posteriormente se requiere realizar el trabajo $dW_1 = +p_1 dV$, por lo cual el gasto total es:

$$dW = (p_1 - p_0)dV.$$

De la misma manera (Figura 16) el trabajo para transferir el calor* estaría dado por dos contribuciones $dW_0 = -t_0 dS$ y $dW_1 = t_1 dS$, las cuales se realizan en contra de las tensiones térmicas t_1 y t_0 consideradas:

$$dW = (t_1 - t_0)dS.$$

Si de otro lado calculamos el trabajo de levantamiento a partir de los potenciales, se obtiene:

$$dW = (T_1 - T_0)dS.$$

Nada se opone a que el potencial térmico* T sea considerado como la tensión e igualado a t :

$$T \equiv t$$

2.2.4 Temperatura

Como la experiencia lo enseña, la tensión térmica introducida va paralelamente con la manera como sentimos frío y calor, es decir con nuestra percepción de temperatura. Mientras más caliente se sienta un cuerpo mayor será también su potencial térmico. Esta magnitud es entonces una medida de la temperatura de un cuerpo; mediante el potencial térmico podemos definir la temperatura como una magnitud física. Si hacemos esto, la igualdad de la temperatura de cuerpos que están en contacto es análoga totalmente a la igualdad de las presiones de dos recipientes unidos, así como al potencial eléctrico de conductores que están en contacto.

La diferencia de potencial entre el agua congelada y el agua que hierve a 1,013 bar (= 1atm) tiene siempre un único valor y es independiente del tamaño y forma de los recipientes. La unidad del calor* la podemos escoger de tal manera que esta diferencia de potencial corresponda a 100 unidades, obteniéndose una escala de temperatura que se puede comparar con las convencionales (Figura 17).

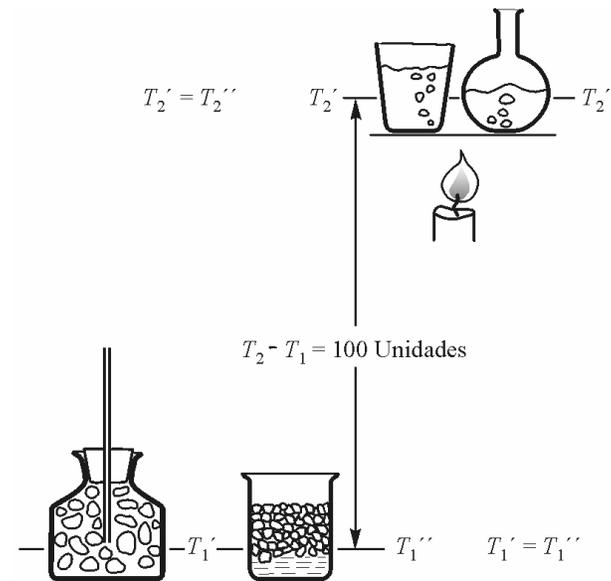


Fig.17

2.2.5 Máquina térmica

Analicemos el experimento en donde un cuerpo se calentó paso a paso. Inviertiendo este proceso, el trabajo utilizado debe ser liberado. Conforme a este principio trabaja una máquina térmica. Ella extrae una cantidad de calor* S , de un almacenamiento de calor* de temperatura fija T_1 y lo entrega nuevamente a otro almacenamiento de temperatura T_0 . La cantidad de calor* S pasa de un potencial T_1 a un potencial T_0 . En el caso de una máquina que trabaja libre de pérdidas, se gana el trabajo W en este proceso (¡de signo negativo!):

$$W = -S(T_1 - T_0).$$

De la misma manera funciona una rueda hidráulica o una turbina, cuando ellas se conectan entre dos recipientes de agua con presiones hidrostáticas diferentes (Compare también con el molino de agua). También en la electrodinámica conocemos una máquina de fuerza parecida, esta es, el motor eléctrico (Figura 18).

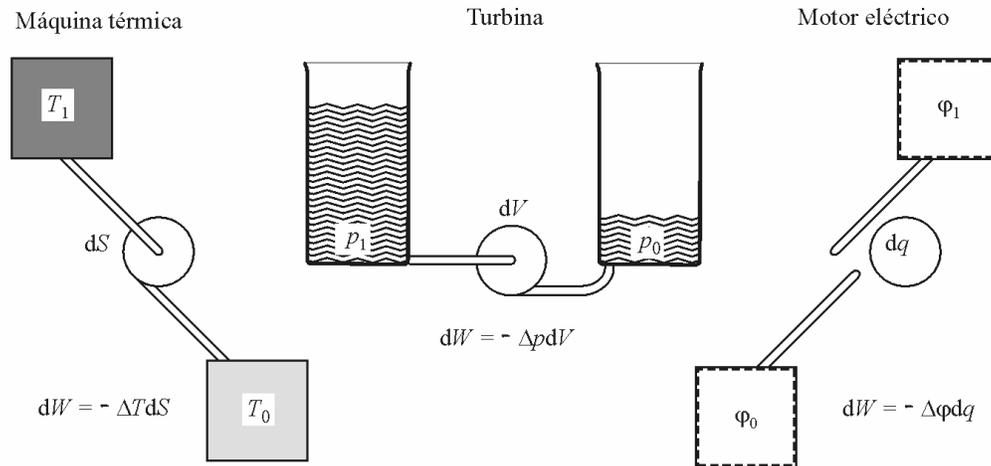


Fig. 18

2.2.6 Trabajo térmico

Cuando introducimos calor* a un objeto, debemos realizar trabajo contra su tensión térmica T , de la misma manera a lo que sucede cuando para cargar un cuerpo hay que realizar trabajo contra su potencial eléctrico \mathbf{j} y para llenar un balón con agua se requiere realizar trabajo contra la presión interna p . En el caso de suministro de calor* dS , de carga dQ o de volumen de agua dV , el trabajo está dado por:

$$dW = T \cdot dS \quad \text{Trabajo térmico}$$

$$dW = \mathbf{j} \cdot dQ \quad \text{Trabajo eléctrico}$$

$$dW = p \cdot dV \quad \text{Trabajo mecánico.}$$

El trabajo térmico no debe ser confundido con el trabajo de levantamiento que se realiza durante la transferencia (por ejemplo, en el dispositivo de pistón). Si el cuerpo del cual procede el calor* tiene la misma temperatura que el cuerpo al que es transferido, el trabajo de levantamiento desaparece, no así el térmico.

2.2.7 Capacidad térmica

La temperatura T no es, en términos generales, proporcional al contenido de calor* S de un cuerpo (Figura 19).

Un ejemplo extremo es el calorímetro de hielo y agua. Cuando se le suministra calor no cambia T mientras aun exista hielo.

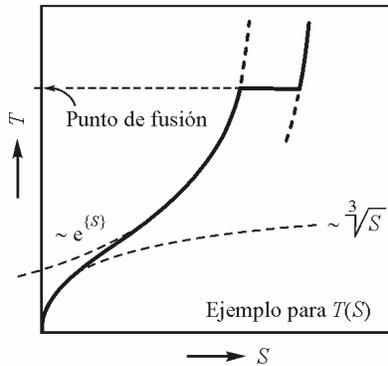


Fig. 19

Con el objeto de describir el comportamiento térmico de un cuerpo, usualmente no se da T como función de S sino que se prefiere la capacidad térmica* \dot{C} , la cual esta dada por el calor* adquirido cuando la tensión térmica se ha incrementado en una unidad:

$$\dot{C} = \frac{dS}{dT}.$$

De manera análoga se define la capacidad de un cuerpo cargado como:

$$C = \frac{dQ}{dj}$$

\dot{C} es dependiente del estado del cuerpo – por ejemplo, de su temperatura o de la presión– así como también de las condiciones bajo las cuales él se calienta. Así por ejemplo, un cuerpo puede tomar más calor cuando se le deja dilatar libremente a cuando se le impide hacerlo.

2.3 Generación de Calor*

Este aparte se ocupa de las condiciones y consecuencias de la generación de calor*, las cuales hasta ahora no han sido incluidas por ser consideradas manifestaciones perturbadoras.

2.3.1 Temperatura absoluta

Confrontemos dos experimentos sencillos. Para evitar que un intercambio de calor* no deseado con el medio, altere los resultados, se requiere que el cuerpo de prueba se encuentre bien aislado, o trabajar suficientemente rápido.

a) Dilatamos una banda de caucho: se requiere de trabajo y T aumenta. Si le permitimos a la banda de caucho retornar a su longitud inicial (de manera lenta): El trabajo se gana de nuevo y T decae al valor original (Figura 20). En consecuencia: El proceso de dilatación

es reversible. No se genera ningún calor*, ya que la banda al final es tan fría o caliente como era al principio.

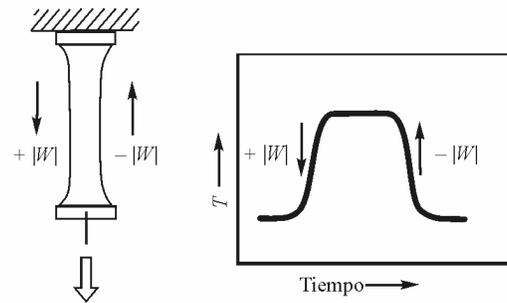


Fig. 20

b) Doblamos una lámina maleable de hierro: se realiza trabajo y T aumenta. Si desdoblamos la lámina: se requiere de trabajo nuevamente, T aumenta de nuevo (Figura 21). Este proceso de doblamiento no es reversible. Aunque el hierro ha vuelto a su estado de partida, está más caliente. Solamente mediante extracción calor obtenemos de nuevo el estado original, tengamos en cuenta que aquí la fragilidad del material no es importante, y por lo tanto no se considera. Es evidente que en este caso se produce calor* y se consume el trabajo aplicado.

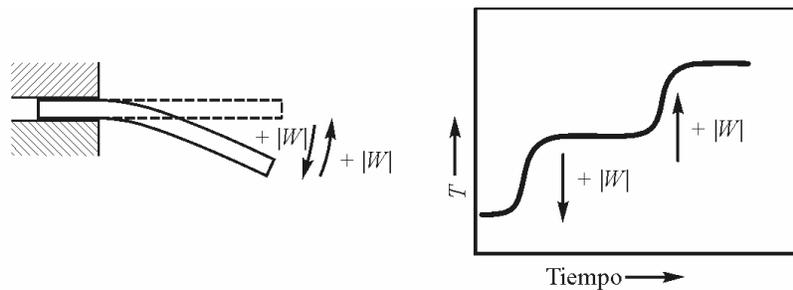


Fig. 21

Deseamos ahora generalizar este resultado y expresarlo cuantitativamente. Cuando se quiera que en un cuerpo se produzca una pequeña cantidad de calor* S_e , se requerirá de un gasto energético contra su potencial térmico T . Si extraemos el calor producido y de esta manera conseguimos nuevamente el estado original del cuerpo, entonces el valor absoluto del trabajo térmico entregado está dado por: $|W| = T \cdot S_e$. Conforme al teorema de conservación de la energía, este debe ser igual al trabajo empleado W_v , en la generación de esta cantidad de calor:

$$T \cdot S_e = W_v .$$

De esta ecuación se deduce un resultado muy importante: Como podemos medir a S_e y W_v entonces T puede ser calculado. El punto 0 del potencial térmico, al contrario del potencial eléctrico, no es elegible libremente pues la temperatura es absoluta. Debido a que el calor conforme a la experiencia sólo se genera bajo consumo y nunca bajo ganancia de trabajo, se

deduce de $W_v > 0$ y $S_e > 0$, que T también debe cumplir $T > 0$. Por lo tanto no hay temperatura negativa.

Queremos recalcar un resultado adicional: El contenido de calor* S de un cuerpo puede básicamente incrementarse de dos maneras, a saber, mediante un suministro de calor* externo S_z o a partir del producido internamente S_e :

$$\Delta S = S_z + S_e.$$

2.3.2 Condiciones previas para la producción de calor

Vimos que para la producción de calor*, es necesaria energía. Esta parece ser la única condición que requiere este proceso. Los cuerpos involucrados sólo son mediadores en el proceso pero permanecen intactos. En el caso del doblamiento de la lámina de hierro sólo se utilizó trabajo, ninguna otra cosa cambió de manera importante. Lo mismo sucede cuando el calor* es producido en: una resistencia eléctrica, al agitar un líquido o debido a la fricción en un plano de deslizamiento. Uno puede por lo tanto intuir en la otra dirección, que también se produce calor cuando disponemos de la energía suficiente para ello. La veracidad de estas frases se demostrará con algunos ejemplos.

- Cuando se frena un coche en movimiento, su energía cinética queda libre. Esta se puede utilizar como trabajo de levantamiento cuando, por ejemplo, se deja rodar el carro hacia arriba en una pendiente. No se genera calor* o más exactamente, se genera poco calor*. De otro lado, esto no es posible si el carro rueda por un trayecto plano. En este caso la energía cinética disponible se usa totalmente en generación de calor.
- En una celda galvánica la energía química se transforma en trabajo eléctrico. Si se utiliza el trabajo para elevar un peso, por ejemplo a través de un motor eléctrico (Figura 22), no se genera calor*. Si se conecta, en vez del motor, una resistencia ohmica en el circuito de corriente, el trabajo eléctrico no se puede captar como energía potencial, sino que este se utiliza en la generación de calor*.

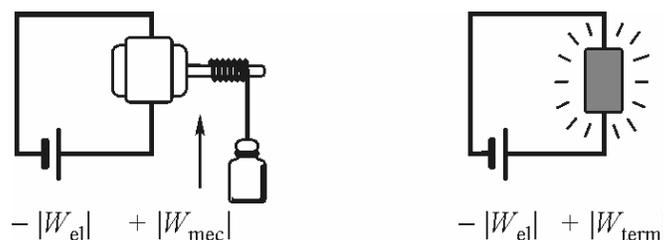


Fig. 22

- El trabajo almacenado en un gas comprimido queda libre, cuando éste se dilata. Cuando se usa este trabajo, por ejemplo para activar un motor pequeño, el gas se enfría como es de esperarse. Si al contrario este gas se deja salir del contenedor de presión sin agotar su capacidad de trabajo entonces su temperatura varía un poco debido a que el calor generado bajo estas condiciones nivela nuevamente la caída de temperatura. Este comportamiento se puede demostrar de manera muy elegante en un motor a aire

comprimido: el aire que sale cuando el motor no está cargado, es caliente y se vuelve más frío mientras más cargado está el motor.

En resumen podemos decir que el calor* se genera cuando, en un proceso, un exceso de energía no se utiliza como trabajo y se almacena. Esto sucede principalmente en procesos de rozamiento para los cuales el trabajo que se realiza contra las fuerzas de rozamiento o contra una resistencia, no puede ser almacenado o capturado de manera que pueda volverse a ganar.

2.3.3 Procesos posibles e imposibles

El punto de vista obtenido en el aparte anterior nos permite definir, con base en un balance de energía, si un proceso puede o no realizarse. Un proceso en el cual queda energía libre, esto es, que el trabajo no está transformado completamente en otra forma de almacenamiento, puede darse por sí mismo. En cambio un proceso en el cual se requiera energía externa no puede darse por sí mismo.

La condición requerida en ambos casos es que no se viole ninguna ley natural. En el primer caso el trabajo disponible puede ser consumido en producción de calor, de tal manera que el teorema de conservación de la energía no se viole; en el segundo caso la energía faltante debe ser suministrada desde afuera.

No todo proceso que libere energía se da en la realidad. Así por ejemplo, una mezcla de hidrógeno y oxígeno es estable a temperatura ambiente, a pesar de que en una reacción química se puede quedar energía disponible. Así mismo, los Alpes se conservan a pesar de que con su aplanamiento se ganaría trabajo. Se dice que estos procesos son posibles pero restringidos. Estas restricciones son sumamente importantes para la estabilidad del mundo que conocemos, de lo contrario hubiesen desaparecido desde hace mucho tiempo todas las montañas y todo el material orgánico y así mismo todos los seres vivos serían destruidos a través del oxígeno del aire. Solamente porque, bajo condiciones ordinarias, la oxidación se da lentamente puede la vida sobrevivir en la tierra.

2.3.4 Pérdida de trabajo

Si mediante un proceso dado de generación de calor* se ha utilizado un trabajo W_v , entonces la cantidad total de trabajo no se puede volver a ganar. Esto es debido a que el calor* originado es indestructible y todos los lugares y almacenamientos conocidos a donde pudiéramos transferir el calor*, poseen una temperatura positiva. Por lo tanto, por lo menos la energía potencial $T \cdot S$ que se tuviera en el lugar más frío al que tuviéramos acceso se perdería. Por esta razón el trabajo W_v se designa como trabajo “perdido” “gastado” o “desperdiciado”, debido a que este sólo se puede recuperar indirecta y parcialmente. Conforme a esto el trabajo gastado por unidad de tiempo se denomina pérdida de potencia. El desgaste de trabajo es el medio más cómodo para crear calor* en un lugar dado. Para calentar un cuarto o un cuerpo usualmente no se le suministra calor* a partir de un almacenamiento o de una fuente lejana sino que se genera en el sitio y lugar mediante una transformación química (leña o un mechero de gas) o mediante una resistencia eléctrica

(fogón eléctrico). Cuando se mide la pérdida de trabajo y la temperatura del cuerpo en el cual se genera el calor*, se puede calcular fácilmente la cantidad de calor* que ha sido generado, condición previa es la de que se posea el termómetro adecuado.

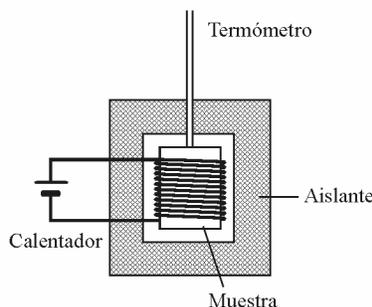


Fig. 23

Esta posibilidad puede ser utilizada para calibrar el calorímetro de manera sencilla, o determinar la capacidad térmica. Para lograr este último objetivo se genera en el cuerpo de ensayo aislado, calor* mediante un calentamiento eléctrico y se observa el incremento de la temperatura (figura 23). El trabajo eléctrico empleado dW_v dividido por la temperatura medida T da el incremento dS del contenido de calor* S . El cociente dS y del incremento de la temperatura observado dT es la capacidad térmica \dot{C} de la cual mediante integración se obtiene S :

$$\dot{C} = \frac{dS}{dT} = \frac{1}{T} \cdot \frac{dW_v}{dT}, \quad S = S' + \int_{T'}^T \dot{C} \cdot dT$$

2.3.5 Conducción térmica

Cuando fluye el calor* S de un cuerpo con temperatura T_1 a otro con temperatura T_0 , a través de una unión conductora la cual denominaremos “trayecto conductor”, se libera la energía potencial $(T_1 - T_0)S$ (Figura 24).

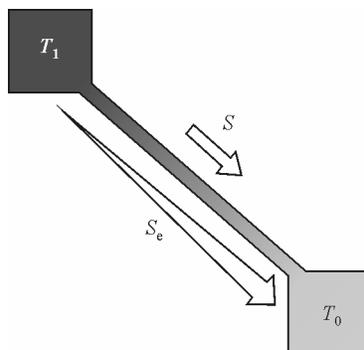


Fig.24

¿Donde quedó la energía? Como ella no puede ser almacenada en ninguna parte, esta debió utilizarse en la generación de calor*. El nuevo calor* S_e generado en el trayecto conductor, fluye también debido al gradiente de temperatura y llega al cuerpo más frío de potencial T_0 . S_e se calcula a partir de la energía liberada W_v , “el trabajo de caída” del calor* S :

$$W_v = (T_1 - T_0)S, \quad S_e = \frac{W_v}{T_0}$$

Cuando hay conducción mediante gradiente de temperatura, el calor* se incrementa, esta es una consecuencia sorprendente y forzada para nuestro razonamiento. Este proceso lo podemos utilizar directamente para transferir calor* en las medidas calorimétricas. Nosotros habíamos excluido anteriormente este proceso debido a que no es reversible, y ahora vemos que realmente no lo es.

El trabajo realizado en el cuerpo más frío se da como:

$$T_0(S + S_e) = T_0 \cdot S + T_0 \cdot \left[\frac{(T_1 - T_0)S}{T_0} \right] = S \cdot T_1.$$

Este es exactamente tan grande como el que es dado por el cuerpo que se encontraba más caliente $S \cdot T_1$. Mientras la cantidad de calor* se incrementa por la conducción, el flujo de energía permanece constante. Por esta razón se acostumbra describir el proceso, no como flujo de calor sino como flujo de energía, ya que esto bajo determinadas condiciones es más sencillo.

La energía W_v es la pérdida de trabajo realizada en el trayecto conductor, si en vez del trayecto conductor se conectara una máquina térmica, entonces esta cantidad de energía sería el trabajo ganado. Aquí no se utiliza esta energía sino que se consume y desprecia con el incremento de la “carga térmica”.

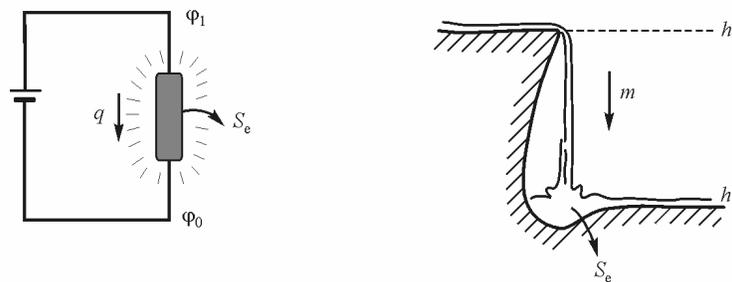


Fig. 25

La conducción térmica la podemos comparar con la conducción eléctrica o -más visualizable- con una caída de agua (Figura 25). El trabajo perdido W_v se calcula a partir de la caída en el potencial de la cantidad que imponamos (carga Q , la masa del agua m) que fluya por el conductor y el calor* generado se obtiene del cociente W_v/T_0 con T_0 la temperatura del trayecto conductor:

$$W_v = (\mathbf{j}_1 - \mathbf{j}_0) \mathcal{Q}, \quad S_e = \frac{W_v}{T_0} \quad (\text{resistencia eléctrica})$$

$$W_v = (g \cdot h_1 - g \cdot h_0) m, \quad S_e = \frac{W_v}{T_0} \quad (\text{caída de agua})$$

Común a todos estos procesos son dos pasos que nosotros podemos diferenciar:

Caída de Potencial y generación de calor*

En el caso de conducción térmica esta relación se desvanece debido a que la cantidad “que fluye” y la generada son de la misma forma.

2.4 Contenido calórico en el punto del cero absoluto

Cuando de una zona material se saca todo el calor* S debería esperarse que su temperatura T decaiga a cero. Efectivamente se observa que uno se puede aproximar, tanto cuanto uno quiera, al punto cero de T mediante extracción continua de calor*. Como T es medible absolutamente, lo anterior es fácil de comprobar. Por lo tanto:

$T \rightarrow 0$ para $S \rightarrow 0$ (más exactamente $T \rightarrow 0$ para un S suficientemente pequeño.)

Más difícil es de evaluar la cantidad de calor* que ha permanecido en el cuerpo. Se podría destruir el cuerpo mediante transformaciones químicas, por lo tanto el calor* que contiene es liberado, y por ser indestructible es medible. De todas maneras es importante observar que tanto los productos de reacción como los reactivos utilizados tienen también un contenido de calor*, de tal manera que de esta forma realmente sólo se tiene en cuenta la diferencia de calor* ΔS entre la cantidad de calor retirada de los materiales iniciales y vuelta a tomar por los materiales finales. Tales experimentos muestran –como más tarde serán tratados y explicados en el capítulo 4- que ΔS para temperaturas muy bajas desaparece. Este descubrimiento así como otros hechos de la experiencia, apoyan esta suposición muy aceptable de que un cuerpo absolutamente frío ya no contiene más calor*:

$S \rightarrow 0$ para $T \rightarrow 0$.

Las dos relaciones expuestas anteriormente pueden ser falsas en determinados casos degenerados. Cuando una gota de agua se evapora totalmente su contenido de calor* cae a cero sin que su temperatura tenga que cambiar, contradiciendo lo que se establece en la primera relación. De otro lado si se dilata un gas aislado su temperatura cae continuamente y se aproxima al punto cero a pesar de que su contenido de calor* sea constante, contradiciendo nuestra segunda relación. Con el objeto de excluir tales casos y similares, restringimos nuestra afirmación a cuerpos no degenerados. Por cuerpo no degenerado entendemos que el volumen no desaparece ni puede ser arbitrariamente grande. Además la cantidad de sustancia de los materiales que participan puede tender a cero pero no a infinito- nuestras consideraciones son válidas incluso en el vacío -. Lo dicho hasta ahora lo podemos resumir en el siguiente enunciado:

Para un sistema finito $T \rightarrow 0$ exactamente cuando $S \rightarrow 0$.

Obsérvese que algunos materiales, por ejemplo vidrio líquido, cuando se enfrían rápidamente emiten menor calor* a cuando se enfrían lentamente a pesar de que la temperatura inicial y final son la misma. Se tiene la impresión entonces como si el calor* se encerrase o fuese congelado en el caso del enfriamiento rápido del cuerpo. En el caso del vidrio se trata del calor* necesario para la fusión. El fundido de vidrio cristaliza lentamente y mediante enfriamiento rápido el proceso se puede retardar, de tal manera que prácticamente éste no se da y el calor* de fundición no se puede seguir entregando. Si se continúa bajando la temperatura, la cristalización será aun más lenta, así que de esta forma el calor* congelado no se deja extraer. Tales contribuciones de calor* están, en cierta medida, como encerradas en un termo, y como estas no se pueden entregar no pueden influenciar el termómetro. Ellas no contribuyen a la temperatura medible de un cuerpo.

Entonces, debemos tener en cuenta que diferentes materiales que se hayan en un contorno absolutamente frío, contienen calor que ya no puede salir. Prescindiendo de esta excepción el teorema arriba mencionado debe ser correcto. Las consecuencias que de allí se derivan, están en concordancia con la experiencia.

2.5 Comparación con otras teorías termodinámicas

Aquellas personas que conocen otra representación de la termodinámica sentirán la necesidad de saber cómo los diferentes sistemas de conceptos se relacionan. Este conocimiento es además necesario para poder utilizar los datos que se encuentran en la literatura. Entender lo fundamental no le será difícil a aquellos a quienes la terminología tradicional, no les es usual.

2.5.1 Confrontación con la representación habitual

Hasta ahora hemos venido adquiriendo una serie de conceptos, con los cuales tratamos de explicar los fenómenos térmicos. Los mismos procesos también se pueden explicar en el idioma usual de la termodinámica, de tal manera que mediante comparación se encuentra la correspondencia entre los conceptos respectivos.

Anteriormente habíamos indicado cómo el calor* se podía igualar a la entropía. De manera rígida, la identificación de las dos magnitudes se fundamenta en la siguiente confrontación. Nuestro procedimiento para transportar calor* de un cuerpo a otro, por ejemplo el calentamiento y dilatación de una varilla de 1.000 a 1.001 metros, descrito en el aparte 2.1.3, mediante los dispositivos de pistón y el calorímetro de hielo y agua, no es otro que el proceso de Carnot reversible. En este proceso la disminución de la entropía $-DS_1$ de uno de los cuerpos (calorímetro de hielo y agua) es igual al incremento de la entropía DS_2 del otro cuerpo (varilla). Ya que conforme a la teoría, la entropía del sistema total (calorímetro y varilla) debe permanecer constante debido a la reversibilidad:

$$-\Delta S_1 = \Delta S_2 .$$

En el caso de los procesos, por nosotros denominados medición del calor*, la cantidad de agua m congelada en el calorímetro es, de un lado y conforme a la teoría tradicional, proporcional a la pérdida de entropía del instrumento de medición $-\Delta S_1$. De otro lado, y de acuerdo a nuestra definición, m sería una medida del incremento del contenido de calor* ΔS_2^* en el cuerpo estudiado:

$$\Delta S_2^* \sim m \sim -\Delta S_1 = \Delta S_2.$$

Haciendo para un cuerpo el factor de proporcionalidad constante entre ΔS_2^* y ΔS_2 igual a 1, lo cual se logra mediante la elección de la unidad adecuada y fijando adecuadamente el punto cero de la entropía, se obtiene que la entropía S y el contenido de calor* S^* , son iguales:

$$S = S^*.$$

Para quien conoce la manera usualmente abstracta de introducir la entropía como la integral sobre el calor reducido dQ_{rev}/T , suministrado de manera reversible a un sistema, deseará para entender esta ecuación y ordenarla dentro de su representación, una fundamentación más detallada. Como una pequeña ayuda se dan las siguientes observaciones: La entropía es una función de estado, la cual siempre aumenta para sistemas y no solamente para procesos imaginados, sino para cambios reales. Debido a que ella es una magnitud llamada extensiva o “proporcional a la cantidad” se le puede adscribir en cada zona del espacio una determinada densidad. Por esto es permitido considerar la entropía como una cantidad distribuida en el espacio, la cual se le puede suministrar o extraer a un cuerpo, pero que en total siempre aumenta y nunca disminuye. Debido a: $dS = dQ_{rev}/T$ el resultado de un aumento de la entropía es cualitativamente igual a un suministro de calor, debido a que a cada incremento dS , sea él producido o no por procesos reversibles, se puede pensar que ha sido producido mediante un dQ_{rev} . Como no podemos diferenciar si los efectos térmicos se deben a la entropía o la cantidad de energía dQ_{rev} suministrada al cuerpo, nada se opone a que en vez de considerar como calor a Q se considere la magnitud S .

Consideremos a continuación la determinación del valor absoluto del potencial térmico T^* descrito en el aparte 2.3.1. Para ello, en una región material producimos, mediante el uso de un trabajo W_v , una pequeña cantidad de calor* S_e^* , la cual una vez consumida produce una ganancia de trabajo térmico: $|W^*| = T^* \cdot S_e^*$. Debido al teorema de la energía se tiene:

$$W_v = |W^*| = T^* \cdot S_e^*.$$

En el lenguaje tradicional, inicialmente en un paso irreversible se recibe el trabajo W_v , en cuyo caso la entropía aumenta en un valor S_e -no conocido- debido a la irreversibilidad. En un segundo paso reversible, se entrega el calor Q disminuyendo la entropía en la cantidad Q/T , en donde T es la temperatura termodinámica de la región material. Como el cuerpo al final del experimento regresa a su estado original, el cambio total de su energía y entropía es cero, esto es: $W_v + Q = 0$ y $S_e + Q/T = 0$, es decir:

$$W_v = |Q| = T \cdot S_e.$$

Comparando con la relación anterior vemos que el calor en el sentido usual y el trabajo térmico, así como la temperatura termodinámica y el potencial térmico, son idénticos debido a que $S=S^*$:

$$T = T^* \quad Q = W^*.$$

A partir de esta ecuación vemos que nuestra capacidad térmica* $\dot{C} = dS/dT$, la cual en el idioma usual debería llamarse “capacidad entrópica”, se diferencia exactamente en el factor T de la capacidad térmica usual $C = dQ/dT$ debido a que $T \cdot dS = dQ$. A C en nuestro lenguaje la llamaremos “capacidad térmica de trabajo”:

$$C = T \cdot \dot{C}.$$

Salvo para una comparación de este tipo, no existe la necesidad en la nueva versión de formar una magnitud C ni tampoco la necesidad en la representación antigua de introducir una variable \dot{C} . De cualquier manera aquí también se tendría:

$$\dot{C} = \dot{C}^* \quad C = C^*.$$

Se observa que todas las magnitudes fundamentales, así como las de ellas derivables, tienen una correspondencia recíproca sin necesidad de conversión. Esto tiene para nosotros un significado práctico de gran importancia. A saber, podemos medir con un termómetro de mercurio nuestro potencial térmico, y el contenido calorífico de muchos cuerpos los podemos leer en las tablas en la columna “entropía”. Si las magnitudes han permanecido iguales, ¿Qué es lo que en realidad ha variado?

Para hacerlo sencillo: se ha mostrado que los conceptos centrales de la termodinámica, aunque bajo otros nombres, se pueden introducir de manera sencilla y visualizable. Las contradicciones entre el concepto energético del calor y el concepto intuitivo, desaparecen en gran medida; la entropía difícil de ser representada, adquiere un significado apropiado. Finalmente podemos establecer comparaciones con otras áreas de la física, lo cual facilita la visualización de la estructura conceptual y disminuye la abstracción en la termodinámica. A quien le molesta que la conducción térmica aparezca como un proceso compuesto, debe considerar flujo de energía en lugar de corriente de entropía, y de esta manera se llega a la representación antigua sin necesidad de recurrir a la representación usual.

Con el objeto de hacer clara la diferencia confrontaremos afirmaciones análogas en uno y otro lenguaje.

a) Teorema de la energía:

- La energía interna de un sistema es una función de estado. Su variación corresponde a la suma de calor y trabajo extraídos del medio por el sistema. La energía de un sistema cerrado permanece constante para todos los procesos internos.

- El trabajo se puede almacenar en una u otra forma y puede ser recuperado. Este ni se crea ni se destruye.

b) Teorema de la entropía:

- La entropía de un sistema es una función de estado. Su variación corresponde a la suma del calor que el sistema obtiene del medio, mediante procesos reversibles, dividido por la correspondiente temperatura absoluta. La entropía de un sistema cerrado puede aumentar mediante procesos internos, pero no disminuir.
- El calor*, conforme al estado del cuerpo, está contenido en él en mayor o menor cantidad. Se crea pero no se destruye.

c) Teorema del calor de Nernst:

- En la aproximación al cero absoluto de la temperatura, la entropía de un sistema que se encuentra en equilibrio desaparece.
- Los cuerpos absolutamente fríos no contienen, caso omiso de algunas excepciones, ningún calor*.

d) Máquina térmica:

- La eficiencia de una máquina térmica ideal, es decir el cociente entre trabajo utilizable y calor suministrado, está dada mediante la diferencia de temperatura de calentamiento y enfriamiento, dividido por la temperatura absoluta a la cual el calor es suministrado, esto es: $W/Q_{sum} = \Delta T / T_{sum}$.
- El trabajo útil de una máquina térmica sin pérdidas, es el producto de la caída de potencial por la cantidad de calor* obtenido: $W = \Delta T \cdot S$.

En el nuevo modo de representación el trabajo –o mejor: fuente de trabajo- y la energía son sinónimos, debido a que no existe, al igual que en el caso de la carga eléctrica, una razón fundamental que obligue a diferenciar la forma de ser o la forma de transferencia entre energía y trabajo, por el contrario, se evitan explicaciones innecesarias cuando no se hace la diferencia. Determinadas afirmaciones importantes llegan a ser entendibles por sí mismas, mediante la nueva concepción. Por ejemplo se dice que es imposible construir una máquina térmica que funcione periódicamente y que sólo trabaje con un almacenamiento de calor de temperatura fija (formulación del segundo teorema de *W. Thomson*), o que es imposible alcanzar el punto de cero absoluto (a menudo una forma de expresar el tercer teorema). Las anteriores frases parecen tan significativas o poco significativas como las frases “es imposible sin una caída poner en funcionamiento un molino de agua” o “es imposible producir un vacío absoluto”. Nos encontramos frente al hecho extraño, que la elección de un único concepto – a saber, el calor- influye de manera definitiva, como más tarde veremos, sobre la estructura de toda la edificación del conocimiento, la inmediatez de sus afirmaciones y el acortamiento los procesos de cálculo. ¿Cómo es esto posible?

Contrariamente a la terminología científica, la del lenguaje común es mas inexacta. Así por ejemplo, en el lenguaje común una sola palabra puede ser asignada a diferentes conceptos, como la palabra “fuerza”. Con ella, el lego ingenuo asocia representaciones y propiedades que corresponden a magnitudes físicas tales como presión, fuerza, energía, impulso o potencial. Es decir, se tiene una determinada libertad para correlacionar conceptos científicos con conceptos del idioma común.

En la termodinámica hay tres magnitudes, a las cuales va bien la palabra “calor”: la temperatura T , la entropía S y una magnitud Q , equivalente a un trabajo.

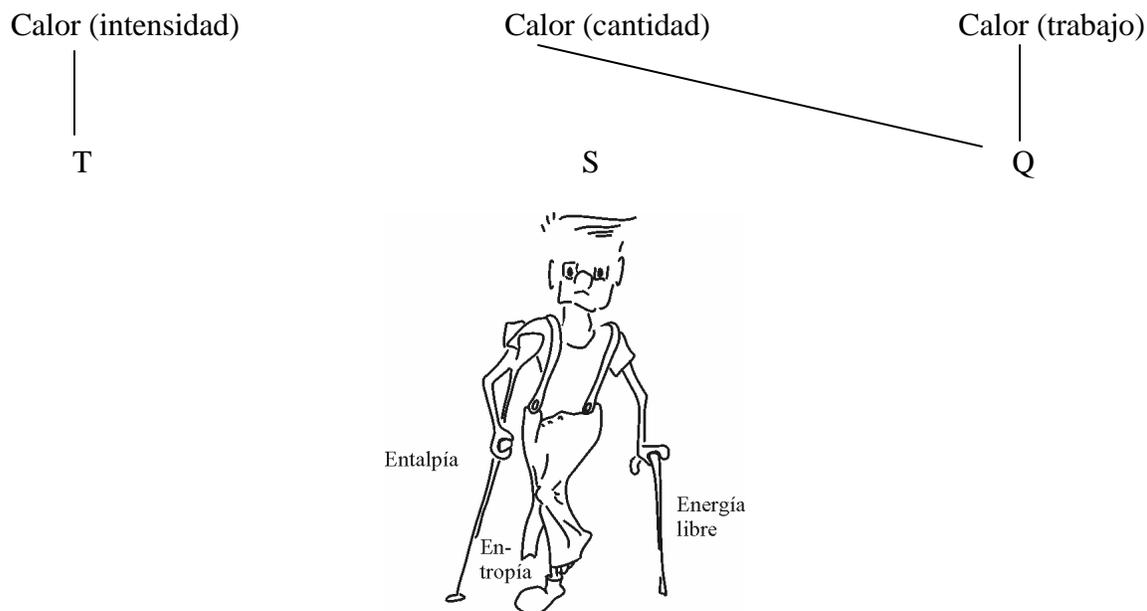


Fig. 26

En el momento en el que se le dio a la magnitud energética Q , el nombre “cantidad de calor” se le asociaron todos los conceptos que trae consigo esta palabra, dejando a la magnitud S sin una interpretación visual. Ella solo puede ser introducida formalmente y permanece abstracta. Para mostrar esto con una imagen drástica: Se metió el pie derecho en la bota izquierda del pantalón (Figura 26). En esta torpe situación se colocó la teoría, de manera expresa, mediante declaración de la equivalencia entre calor y trabajo como el primer teorema de la termodinámica, y haciendo de este teorema la piedra angular de la construcción de la termodinámica.

En este punto se impone naturalmente la pregunta respecto a los orígenes de este infortunio de la termodinámica, que ha provocado una contradicción insoluble entre teoría e intuición, y también ha conducido a un flujo de conceptos abstractos que hacen difícilmente entendible esta ciencia. Con el objeto de encontrar respuesta a esta pregunta debemos dar una mirada retrospectiva al siglo pasado.

2.5.2 Revisión histórica*

Desde hace mucho tiempo conocemos dos teorías que describen el concepto calor. Primeramente se interpretó el calor con la ayuda de la teoría de ondas o la teoría cinética, lo cual fue motivado por la observación de fenómenos como la radiación térmica y el calor

* Descripción detallada: G. Job, Sudhoffs Archiv **53** (1970) 378

producido mediante fricción. De acuerdo a esto, el calor puede ser creado así como destruido. Igual como hoy en el lenguaje común, no se diferenciaba entre intensidad (temperatura) y cantidad (cantidad de calor).

Más tarde en el siglo XVIII, bajo la influencia de la química floreciente, se comenzó a considerar el calor como sustancia, y al igual que los elementos, como indestructible. Con base en esto se lograron los primeros resultados cuantitativos, y la propagación de calor así como el comportamiento de la temperatura, se pudieron interpretar de manera inequívoca, en experimentos con mezclas. Esto se logró cuando se colocó la temperatura proporcional a la concentración de calor. Procesos de fundición y evaporación se consideraron como reacciones de esta sustancia calórica con la materia calentada. En el caso de la fricción no debería crearse calor sino quedar libre por la abrasión. El calor no podía ser, de acuerdo con esta teoría, ni creado ni destruido. Con el objeto de explicar la nivelación de temperatura de diferentes cuerpos, *J. H. Lambert* (1779), *M. A. Pictet* (antes de 1800) y otros de sus contemporáneos, consideraron que el calor permanece bajo una tensión que aumenta con el grado de calentamiento, lo cual es el origen de su tendencia a propagarse.

S. Carnot, el cual con sus razonamientos fue quien creó la termodinámica propiamente dicha, le contrapuso en 1824 un molino de agua a una máquina térmica que trabajaba entre dos almacenadores de calor, uno caliente, y uno frío. Para ello, comparó la diferencia de temperatura con la altura de la caída de agua, y la cantidad de calor transmitido con la cantidad de agua que caía y de esto calculó la ganancia de trabajo de la máquina. Sus resultados los obtuvo no mediante analogías, sino que lo derivó de la imposibilidad de un “perpetuum mobile”, ya reconocida en esos tiempos debido a la representación material del calor, esto es, fundamentalmente a partir de las siguientes dos afirmaciones:

- a) El trabajo no se crea
- b) El calor ni se crea ni se destruye

Con base en el pensamiento de *Carnot*, *E. Clapeyron* derivó la relación entre presión de vapor y calor de evaporación, una relación la cual en la forma dada por *Clausius* se conoce como la ecuación de *Clausius-Clapeyron*. También a partir de los pensamientos de *Carnot*, *Thomson* (1848) propuso una definición de temperatura que correspondía a una introducción de T como el potencial de la sustancia calórica. Esta consideración, en otras ocasiones tan exitosa, estaba en contradicción con resultados de diferentes experimentos, para los cuales obviamente, el calor se generaba bajo el gasto de trabajo, y por lo tanto parecía indicar parentesco entre estas dos magnitudes. *B. Thomson*, *H. Davy* (alrededor de 1800) y muy especialmente *J. P. Joule* (después de 1840), pudieron mostrar mediante experimentos sumamente cuidadosos, que el calor debería crearse. Además de esto *Joule* en su calorímetro observó siempre el mismo calentamiento, a partir de la conversión de un determinado trabajo, independientemente de la manera. Solo cuando *R. Mayer*, *J. P. Joule* y *H. V. Helmholtz*, utilizaron la condición de que trabajo y calor se transforman el uno en el otro en proporciones fijas, lograron por primera vez extender el teorema de conservación de la energía a toda la física. Hasta ese momento este teorema solo era aplicado a procesos puramente mecánicos, así que este nuevo resultado fue sorprendente. ¿Se comporta el calor

en una máquina de vapor, conforme a la representación de *Carnot*, como agua en un molino? o ¿Se consume como lo afirman *Mayer* y *Joule*?

R. Clausius propuso en 1850 un compromiso entre estas dos concepciones en conflicto. Ni el calor se transforma de manera arbitraria en trabajo, así como tampoco su cantidad se conserva en una máquina de vapor en la transición de alta a baja temperatura. Más bien, se podría pensar que los dos procesos están acoplados de una determinada manera. *Clausius* señaló que se puede llegar a tener afirmaciones correspondientes a las que llegaron *Carnot* y *Clapeyron*, cuando la suposición de la teoría de sustancia calórica se cambie, algo así como:

- a) El trabajo no se crea ni se destruye sin que simultáneamente su equivalente en calor se consuma o se cree.
- b) El calor ~~no se crea ni se destruye~~ y no va por si mismo de una temperatura baja a una alta.

A pesar de que esta teoría, que paralelamente a *Clausius* fue desarrollada por *Thomson*, al principio no logro imponerse fácilmente debido a que le faltaba la elegancia y la sencillez de la concepción antigua, más tarde logró desplazar todas las otras concepciones. A este logro contribuyó la fuerte impresión que creó esta teoría, entre los científicos, al haber encontrado el principio de conservación de la energía. A este teorema se le asociaban grandes esperanzas. Muchas veces se le consideró como la “única fórmula de todos los verdaderos conocimientos de la naturaleza” (*G. H. Elm*, 1898). La reducción de los fenómenos a las leyes de la transformación de la energía era, en la opinión de *H. Hertz* y muchos de sus contemporáneos, el fin último de la investigación física. Es por esto entendible que ante esta posición, la termodinámica de *Clausius* y *Thomson* apareciera como modelo de lo que debía ser una teoría física, debido a que en ella la cantidad de calor, diferente a por ejemplo la cantidad de electricidad, no era una magnitud propia sino que se manifestaba ella misma como energía. Por esta razón se hacía un esfuerzo por acoplar las otras disciplinas de acuerdo a su imagen y no, al contrario adaptar la termodinámica en su estructura a otras áreas de la física. La esperanza de los “energéticos” no se satisfizo y lo que quedó fue la termodinámica.

Lo que no se había notado fue que una pequeña variación de las conjeturas básicas, que nosotros arriba atribuimos a *Carnot*, hubiese sido suficiente para eliminar las contradicciones de la antigua teoría termodinámica con la experiencia. De esta manera la conversión a la concepción energética, la cual costó mucho trabajo y peleas, se hubiese podido evitar:

- a) El trabajo ni se crea ni se destruye
- b) El calor ~~no se crea~~ y no se destruye

Tachar estas tres palabras en la última frase significa exactamente lo mismo que el paso de *Clausius*, una negación de la representación del calor como sustancia.

3. Termodinámica General

Cuando un cuerpo se calienta se observan, además del aumento de la temperatura, diferentes efectos adyacentes tales como dilatación, incremento de la presión, corvamientos, cargas, transformación de la materia, etc. Inversamente los efectos mecánicos, eléctricos o magnéticos, pueden originar cambios en la temperatura o intercambio de calor con el medio. De estas relaciones de intercambio entre magnitudes térmicas y otras magnitudes físicas nos ocuparemos a continuación, excluyendo por el momento la de los cambios químicos.

3.1 Acoplamiento elástico

Con esta expresión designamos un modelo de pensamiento que se puede aplicar a muchos procesos físicos y que es especialmente apropiado para describir el equilibrio termodinámico. Primeramente mediante ejemplos mecánicos nos aclararemos las bases conceptuales y matemáticas de este modelo, antes que los apliquemos a los fenómenos térmicos.

3.1.1 Comportamiento elástico

Si se dilata una banda de caucho (a temperatura constante) de longitud l_0 a una longitud l , constataremos una contra fuerza F que se determina de manera única mediante una variación de longitud, la cual será más grande cuanto más grande sea l :

$$F = F(l) .$$

Tal comportamiento lo llamamos elástico. Para un estiramiento pequeño observamos inicialmente un incremento importante de la fuerza, el cual mediante otra variación se vuelve más suave y finalmente para otro alargamiento crece nuevamente. Una representación gráfica de nuestra función $F = F(l)$ se muestra de manera exagerada en la figura 27.

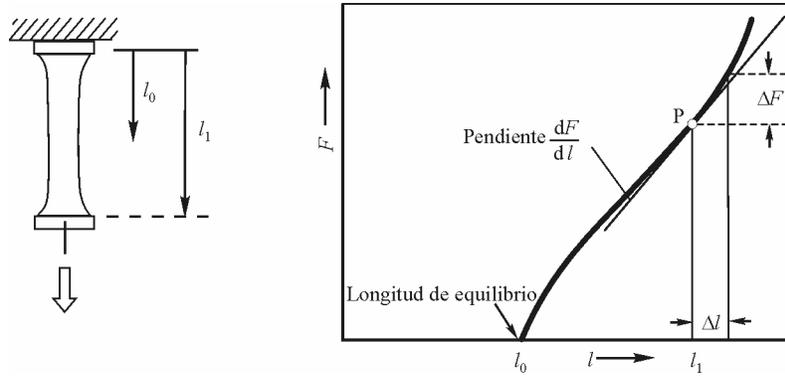


Fig. 27

La “rigidez” de la banda de caucho cerca del valor de longitud l_1 , la definimos como el cociente dF/dl calculado en el valor l_1 , es decir la pendiente de la curva en el punto P. El término constante del resorte, tal como es comúnmente designado (la pendiente en la relación lineal entre F y l : $F = a(l - l_0)$) no es adecuado en este caso. –Un cambio de l en una cantidad Δl origina un cambio de F en ΔF . Para variaciones pequeñas es válido $\Delta F = (dF/dl) \cdot \Delta l$, o en la transición a magnitudes diferenciales se tiene la fórmula:

$$dF = \frac{dF}{dl} dl.$$

Para dilatar la banda en Δl debemos aplicar la fuerza F a lo largo de este camino. El producto de fuerza por camino es el trabajo realizado en la banda $W = F \cdot \Delta l$, en el caso de cambios de longitud diferenciales, se tiene

$$dW = F \cdot dl.$$

El trabajo se almacena en la banda de caucho. El incremento del contenido de energía E se obtiene como:

$$dE = F \cdot dl.$$

Si dejamos contraer la banda de nuevo, la cantidad de energía almacenada cuando estaba en el estado dilatada, queda de nuevo libre.

Consideremos en lugar de una banda de caucho, una cinta de material plástico. También en el caso de dilatación constatamos una contra fuerza. Pero la fuerza F aquí no está determinada de manera única por la longitud de la cinta. Si detenemos el estiramiento la fuerza desaparece a pesar de que la cinta permanece dilatada. El trabajo $dW = F \cdot dl$ realizado en el trayecto dl contra la fuerza F , contribuye al contenido de energía del sistema en:

$$dE = F \cdot dl,$$

este es, caso contrario al caso de la banda de caucho, no recuperable debido a que el proceso no es reversible. Sistemas de este tipo no se describen tan fácilmente como sí lo son los sistemas de comportamiento elástico.

3.1.2 Magnitudes principales

Basándonos en el formalismo de *Planck*, a todas las magnitudes que están a la derecha de la ecuación de la energía anteceditas por el símbolo diferencial d , las designaremos “coordenadas de trabajo” o “posiciones” (en este caso: l), y a los cambios de estas variables las designaremos como “desplazamientos” (en este caso: $d l$). Las magnitudes de los prefactores correspondientes a cada “desplazamiento”, en términos generales se denominan “fuerzas”. Además una fuerza que actúa externamente se considera positiva cuando aumenta la coordenada de trabajo. El producto de desplazamiento y fuerza correspondiente es, en cada caso, “el trabajo” realizado en el sistema, y describe un incremento de la energía.

- “Coordenadas de trabajo” pueden ser:

Desplazamiento, volumen, superficie, cantidades...etc.

- “Fuerzas” pueden ser:

Fuerza, Presión, Tensión, Potencial...etc.

- “Trabajos” pueden ser:

Mecánico, magnético, eléctrico, térmico, químico.

A continuación consideraremos solamente sistemas sin pérdidas, que están en condición de entregar el trabajo en ellos almacenado mediante inversión de los procesos. En el interior de estos sistemas no se puede producir entropía, $dS_e = 0$, de tal manera que el contenido de entropía sólo se puede variar cuando hay suministro externo $dS_e = dS_z$. El estado del sistema y en especial las fuerzas respectivas, son determinadas de manera unívoca mediante las coordenadas de trabajo seleccionadas. En este caso le damos el nombre de “ecuación principal” a la ecuación diferencial que nos permite describir el cambio de la energía en tal sistema, y llamamos al sistema “elástico”. Desde el punto de vista matemático dE es un diferencial completo. Las fuerzas y las coordenadas de trabajo las consideramos bajo la designación conjunta “magnitudes principales”. En este aparte sólo nos interesa su dependencia mutua. Por esta razón, trataremos de seleccionar los conceptos, de tal manera que ellos sean independientes de otras particularidades de los procesos considerados.

La energía como función de las coordenadas de trabajo en el caso de nuestra banda de caucho $E(l)$ es “la función característica” para un sistema elástico. Esto significa que en el caso que esta función sea determinada, se pueden calcular fundamentalmente todas las propiedades que describan la banda, con la ayuda de las magnitudes principales, y por lo tanto se pueden considerar como conocidas. Las fuerzas faltantes se obtienen por ejemplo mediante derivación de E respecto a las coordenadas correspondientes. Así por ejemplo para nuestra banda de caucho con $dE = F \cdot dl$ se tiene:

$$F(l) = \frac{dE(l)}{dl}.$$

Se debe tener claro que nuestra definición de un sistema elástico es muy general. Bajo esta descripción pueden estar contenidos: un condensador, un cuerpo que se calienta o un cuerpo que se sube mediante una polea fija o una polea diferencial (figura 28).

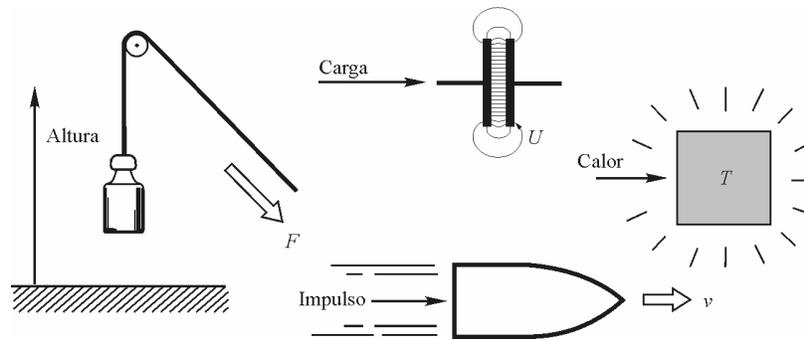


Fig. 28

También un cuerpo en movimiento se puede considerar en esta categoría, aunque de ello no haremos uso más tarde. Si se escoge el impulso mv como “coordenada de trabajo”, y la velocidad v como la “fuerza” correspondiente, entonces se tiene para la energía de movimiento, con masa constante m , $E = \frac{1}{2}mv^2$, teniéndose:

$$dE = v \cdot d(mv)$$

3.1.3 Acoplamiento y contracoplamiento

Consideremos un sistema mecánico que presenta acoplamientos, el cual está conformado por cualquier cuerpo elástico o un bloque elástico deformable. El cuerpo es presionado mediante dos barras sobre una superficie rígida, con las fuerzas F y F' . Las dos barras se mueven libremente y sus posiciones se designan con las coordenadas l y l' . Las barras están acopladas de manera “elástica”, esto es que el desplazamiento de las barras no es del todo independiente el uno del otro, ni que están acoplados de manera rígida de tal manera que la posición de una barra sea determinada completamente por la posición de la otra: Si una barra penetra la otra emerge. Se puede evitar la salida de la barra, manteniéndola fija, así crecerá la fuerza extractora y será evitado el desplazamiento. Tal acoplamiento de dos procesos, en el cual un proceso dificulta al otro será designado de sentido contrario o de manera abreviada contracoplamiento. Cuando uno facilita al otro lo designamos como en el mismo sentido o acoplamiento. A la derecha de la figura 29 se muestra un ejemplo para el segundo caso. En vez de considerar las barras, es más fácil para un caso más general, considerar el cambio en sus coordenadas de posición. En este sentido diremos que l y l' están acopladas de manera elástica, ya sea con acoplamiento o contracopladas según que un incremento de l produzca un incremento o una disminución de l' respectivamente.

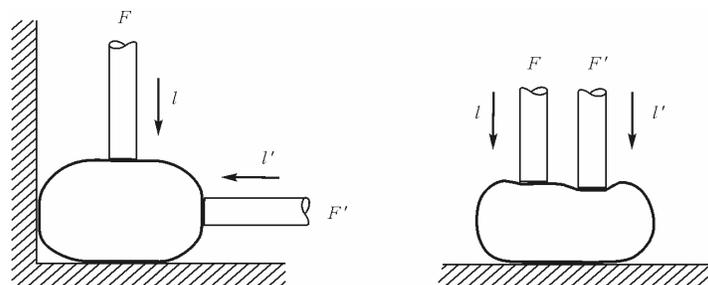


Fig. 29

3.1.4 Energía y Fuerzas

El sistema mostrado en la figura 29 puede realizar y almacenar trabajo de dos maneras, a saber, mediante movimiento de una u otra barra:

$$dW = F \cdot dl \quad \text{y} \quad dW' = F' \cdot dl'.$$

Para el diferencial de la energía – es decir el incremento en el trabajo almacenado- considerando dos posibilidades de cambio, se tiene:

$$dE = F \cdot dl + F' \cdot dl'.$$

Esta es la ecuación principal para nuestro sistema elástico de “con dos modos de cambio” (esto es que se tienen dos variables independientes). l y l' que están precedidas por el símbolo diferencial son las coordenadas de trabajo, los prefactores F y F' son las fuerzas correspondientes. Además $E(l, l')$ es la función característica. En particular, es válido:

$$F = \left(\frac{dE}{dl} \right)_{l'}, \quad F' = \left(\frac{dE}{dl'} \right)_l.$$

Esto se puede ver inmediatamente, mediante comparación de los prefactores, al contraponer la ecuación principal al diferencial (completo) de la función $E(l, l')$:

$$dE = \left(\frac{dE}{dl} \right)_{l'} dl + \left(\frac{dE}{dl'} \right)_l dl'.$$

En termodinámica se acostumbra para las derivadas, no solamente dar la derivada respecto a la variable independiente (respecto a la cual justamente se diferencia) sino que se agregan las variables respecto a las que se mantienen constantes. Esto se indica mediante el uso de subíndices en los paréntesis que contienen derivadas. La razón para esta nomenclatura engorrosa es que, de entrada se quiere evitar comprometerse con un conjunto determinado de variables. De esta manera se puede pensar la energía, dependiendo no solo de l , l' sino también dependiendo de l' , F' , o F , F' etc. El símbolo dE/dl o como a menudo se suele escribir $\partial E / \partial l$, no sería único. Ello podría significar la derivada de diferentes funciones respecto a l , por ejemplo de $E(l, l')$, $E(l, F')$, $E(l, F)$ etc.

La fuerza F no depende solamente de l , como en el caso de la banda de caucho, sino también de la posición de la segunda barra. De manera análoga se tiene para F' :

$$F = F(l, l') \quad F' = F'(l, l')$$

Para la representación gráfica no es suficiente, como lo era antes, una curva sino que se tiene una gráfica tres dimensional (izquierda de la figura 30).

Si se incrementa l en dl manteniendo fijo a l' , F se incrementa en $dF = \left(\frac{dF}{dl}\right)_{l'} \cdot dl$ -el símbolo de derivación $\left(\frac{dF}{dl}\right)_{l'}$ caracteriza esta relación: incremento de F (numerador) como consecuencia del cambio de l (denominador) para l' constante (subíndice). Este coeficiente se visualiza como la “rigidez” del bloque elástico en la dirección de la penetración l con l' constante.-

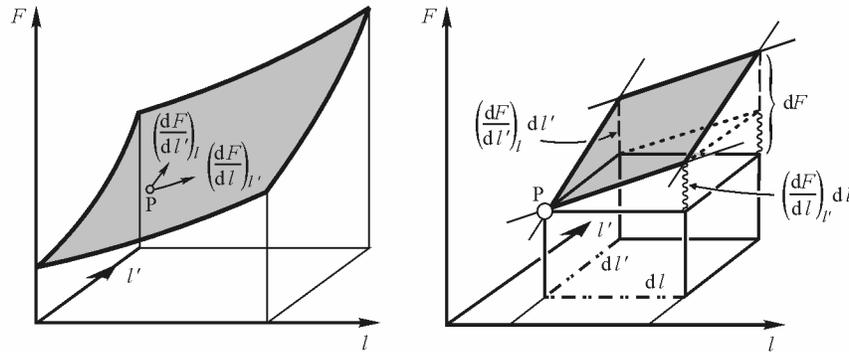


Fig. 30

Un incremento posterior de l' en dl' conduce a un incremento adicional (positivo o negativo) en $\left(\frac{dF}{dl'}\right)_{l'} \cdot dl'$, de tal manera que para la variación total se tiene:

$$dF = \left(\frac{dF}{dl}\right)_{l'} \cdot dl + \left(\frac{dF}{dl'}\right)_{l'} \cdot dl',$$

$$dF' = \left(\frac{dF'}{dl}\right)_{l'} \cdot dl + \left(\frac{dF'}{dl'}\right)_{l'} \cdot dl'.$$

en donde hemos escrito simultáneamente la relación correspondiente para F' . Esta relación se lee del lado derecho de la figura 30, la cual muestra un corte pequeño, casi plano, de la superficie $F(l, l')$. Si observamos que también las fuerzas se pueden obtener a partir de la derivada de la energía, entonces se encuentra la relación entre los dos coeficientes en los diferenciales dF y dF' , condicionados por el acoplamiento, dada por:

$$\left(\frac{dF}{dl'}\right)_{l'} = \frac{d^2 E}{dl \cdot dl'} = \frac{d^2 E}{dl' \cdot dl} = \left(\frac{dF'}{dl}\right)_{l'}.$$

En lo anterior se ha hecho uso de la propiedad conmutativa de la derivada (teorema de Schwarz).

Por sencillez no hemos colocado en las expresiones de la mitad, los paréntesis y subíndices necesarios. Sobre esta ecuación volveremos más tarde.

3.1.5 Acciones principales y colaterales

Conjuntamente con el movimiento de una barra o de manera más general, con el cambio de las coordenadas de posición, observamos diferentes acciones. Con el objeto de caracterizarlos utilizamos relaciones diferenciales entre magnitudes principales.

a) Acción principal y medidas principales:

Mientras más profundo penetra una barra, es decir, mientras mayor se haga l o l' mayor será la fuerza correspondiente. Estas afirmaciones también las hacemos cuando no se tiene acoplamiento. Tal acción para la cual se observa la dependencia mutua entre magnitudes correspondientes se denomina acción principal. Ella se describe de manera cuantitativa en nuestro ejemplo a través de coeficientes positivos, que ya hemos conocido anteriormente

$$\left(\frac{dF}{dl}\right)_{l'}, \left(\frac{dF'}{dl'}\right)_{l'}, \left(\frac{dl}{dF}\right)_{F'}, \dots$$

De manera más general, ella se describe mediante cocientes diferenciales que contienen, en el numerador y en el denominador, magnitudes principales que se corresponden, en donde no interesa el subíndice. Dichos coeficientes se llaman medidas principales. Para ver el sentido de una expresión como $(dl/dF)_{F'}$, se debe pensar que en lugar de considerar a F y F' en dependencia de la posición de la barra, también se puede examinar el comportamiento de las coordenadas l y l' para las fuerzas dadas, es decir considerar las funciones $l(F, F')$ y $l'(F, F')$. $(dl/dF)_{F'}$ caracteriza de manera intuitiva la “penetrabilidad” o la “blandura” del bloque en la dirección de la penetración l para una F' fija.

b) Acción colateral y medidas colaterales:

Como acción colateral designamos a la influencia que ejerce el cambio de una coordenada en las otras coordenadas de posición o de fuerza. El signo de este efecto es dependiente de la clase de acoplamiento contrario a lo que se tiene para el acción principal – esta se da también cuando no existe acoplamiento, mientras que las acciones colaterales desaparecen-. Para el sistema que se muestra a la izquierda de la figura 29 con acoplamiento de sentido contrario, se tiene que: mientras más profundo penetra una barra más fuertemente emerge la otra. Esto se manifiesta en que o la fuerza contraria ejercida sobre ella se incrementa cuando se le mantenga fija ($l' = \text{constante}$), o en que ella ceda cuando se puede mover libremente ($F' = \text{constante}$). Este comportamiento lo podemos expresar cuantitativamente mediante coeficientes diferenciales:

$$\left(\frac{dF'}{dl}\right)_{l'}, \left(\frac{dl'}{dl}\right)_{F'}, \dots$$

en donde el primer término es positivo y el segundo es negativo. Por el contrario encontramos en el caso del acoplamiento en el mismo sentido (lado derecho de la figura 29) que la segunda barra trata de avanzar cuando hundamos la otra barra. Esto significa que la segunda barra penetra más profundamente cuando sobre ella se mantenga la fuerza ($F' = \text{constante}$), o que la contra fuerza del cuerpo disminuya cuando la barra se mantenga fija ($l' = \text{constante}$). Los coeficientes mencionados tienen en este caso signos

contrarios. Estos se designan con el nombre de magnitudes colaterales – igual como todos cocientes formados por medidas principales que no se corresponden.

c) Retroacciones.

Naturalmente para lo que sucede en un lado no es irrelevante lo que sucede en el otro. Una barra es por ejemplo difícil de penetrar –o hablando de manera general- una coordenada de trabajo es difícil de variar cuando la otra está fija ($l' = \text{constante}$). Por el contrario es más fácil cuando ella es “móvil” ($F' = \text{constante}$), y a saber, independiente del tipo de acoplamiento. Para la descripción matemática de este comportamiento se tiene:

$$\left(\frac{dF}{dl} \right)_{l'} \left(\frac{dF}{dl} \right)_{F'} > \left(\frac{dl}{dF} \right)_{l'} \left(\frac{dl}{dF} \right)_{F'}$$

De acuerdo a esto, el cuerpo aparece menos elástico en el primer caso, es decir, más rígido que en el segundo. A pesar de que la segunda barra no se ve involucrada, esta actúa nuevamente sobre el movimiento de la primera. En términos generales entenderemos bajo el concepto retroacción, la influencia indirecta de una coordenada de trabajo no participante, sobre una que si lo es. Esto es formalmente, el cambio de uno de los coeficientes, a saber, de un coeficiente diferencial mediante variación del índice al cual no le pertenece ninguno de los pares de magnitudes que participan en la construcción de los cocientes.

A continuación una observación adicional a la ecuación encontrada en la última sección $(dF/dl')_l = (dF'/dl)_{l'}$: Esta ecuación establece que la acción colateral descrita por la primera expresión, numéricamente es tan grande como la acción representada por la segunda expresión. Este comportamiento se expresa en palabras, como que la barra está acoplada a la segunda tan fuertemente como la segunda está a la primera, o dicho de manera más corta: ¡Las acciones mutuas son iguales! Este hecho, o mejor dicho, su análogo según el sistema, se utiliza casi para todas las deducciones termodinámicas siempre que se aplique la regla de volcado o en la termodinámica usual el Teorema de *Schwartz* o las relaciones de *Maxwell* (comparar con las secciones 3.2.2 y 3.7.1).

Finalmente mencionemos que también de manera inversa, para cualquier sistema con dos coordenadas l, l' y dos fuerzas $F(l, l'), F'(l, l')$ el diferencial $dE = F \cdot dl + F' \cdot dl'$ es completo, o en otras palabras, la energía es una función de las coordenadas $E = E(l, l')$ cuando, siempre y cuando, se cumpla la condición que $(dF/dl')_l = (dF'/dl)_{l'}$. De acuerdo a nuestro anterior compromiso, esto significa físicamente que se tiene un sistema elástico. La simetría del acoplamiento es una característica de tales sistemas.

3.1.6. Comportamiento inestable

Anteriormente hemos encontrado que las magnitudes principales son positivas para los cuerpos elásticos considerados. Se puede demostrar de manera general que dichas magnitudes no pueden ser negativas cuando el comportamiento no sea inestable. Un sistema elástico se considera en un estado “inestable” cuando trate de retirarse de la

posición original de equilibrio, debido a perturbaciones, siendo las fuerzas externas constantes o cero (compare con los ejemplos presentado en la figura 31. El peso a la izquierda no pertenece al sistema, sino que representa una fuerza externa constante). El equilibrio se obtiene mediante la selección adecuada de las fuerzas externas para cada valor de la coordenada de trabajo.

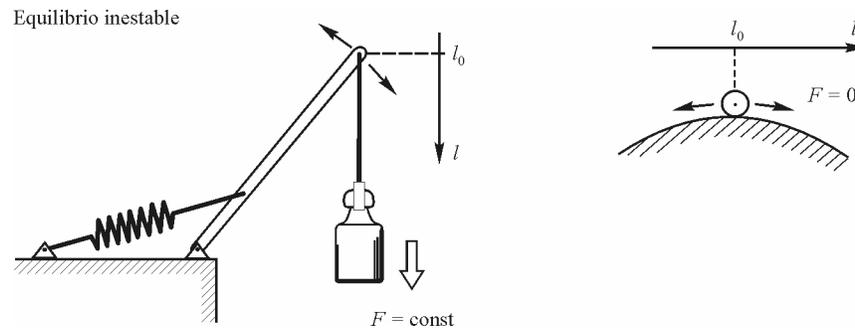


Fig. 31

Para aclararnos el sentido de esta definición, consideremos una banda de caucho, de la cual pende un peso G y para la cual se tiene $dF/dl < 0$. La fuerza y la contra fuerza están balanceadas: $F = G$. Una perturbación pequeña de la posición de equilibrio hacia abajo (l aumenta) conduce a que F disminuya, teniéndose $G - F > 0$. La fuerza resultante no lleva nuevamente el peso hacia arriba a la situación de equilibrio, sino que conduce hacia abajo, alejándolo del equilibrio, en cuyo caso la desproporción entre F y G aumenta y la caída se acelera. En el caso de una perturbación de la posición inicial hacia arriba, el peso se acelera hacia arriba.

El origen de este comportamiento inestable es que hemos postulado a $dF/dl < 0$. Aquí se ve que en todos los casos donde la fuerza disminuye, cuando la coordenada correspondiente de trabajo se aumenta (la correspondiente medida principal se hace negativa) hay que contar con un tal comportamiento. Hasta el momento, todas las afirmaciones hechas acerca de los signos y las magnitudes de los coeficientes, que han sido derivadas a partir de la intuición, se pueden derivar formalmente tan pronto se establezca que un sistema se comporta de manera estable – lo cual casi siempre sucede – y la clase de acoplamiento existentes entre coordenadas de trabajo. Esto significa que la estructura de un sistema elástico estable en relación a las afirmaciones realizadas, está definido a través del acoplamiento, independientemente de que se consideren propiedades mecánicas, térmicas, eléctricas, etc. Dichas afirmaciones estructurales se pueden transferir de manera directa de sistemas familiares a sistemas poco conocidos, siempre y cuando sean sistemas similares en cuanto a estabilidad y acoplamiento. Este es el valor que tienen las consideraciones hechas aquí.

3.2 Reglas de cálculo para cocientes diferenciales

En esta sección queremos dar algunas reglas de cálculo, con cuya ayuda se pueden representar cocientes diferenciales a través de otros, por ejemplo aquellos que sean fácilmente medibles. Debido a la abundancia de coeficientes imaginables, la posibilidad de limitarlos es muy útil. A pesar de que se trata de un comportamiento meramente matemático queremos visualizarlo desde sus fundamentos físicos. Las variables utilizadas

$u, v, w...$ las consideramos como magnitudes que describen las propiedades de un sistema y a Z_1, Z_2, \dots, Z_n los parámetros independientes cualesquiera que caracterizan el estado del sistema. Entonces se visualizan las magnitudes $u, v, w...$, que entre ellas dependen de manera diversa, como funciones de las Z_i .

3.2.1 Transformación a nuevas variables

En termodinámica, en la cual muchas ecuaciones se expresan de manera sencilla en forma diferencial, es apropiado realizar las transformaciones necesarias a través de diferenciales. Para transformar una derivada dada $(du/dv)_{v',v'',\dots}$ de la función $u(v, v', v'', \dots)$ se utiliza la propiedad de que ella se escribe como el cociente de dos diferenciales:

$$\left(\frac{du}{dv}\right)_a = \frac{(du)_a}{(dv)_a},$$

siempre y cuando el denominador no sea cero. El índice a resume aquí y en lo que sigue, otras magnitudes que momentáneamente no son necesarias, en nuestro caso v', v'', \dots . El símbolo $(du)_a$ y $(dv)_a$ representan los diferenciales de las magnitudes u y v , representadas como funciones de otras variables comunes –por ejemplo de v, v', v'', \dots , o de los parámetros Z_1, Z_2, \dots, Z_n – bajo la condición adicional de $a=\text{constante}$ -. El procedimiento a seguir es tal que los dos diferenciales, con la ayuda de relaciones matemáticas o termodinámicas, se calculan por separado, se divide entre ellos y los cocientes diferenciales que se obtienen se reemplazan por los símbolos diferenciales usuales (comparar con el aparte 3.7.3). Un ejemplo sencillo es el siguiente: si se seleccionan v, v', v'', \dots como variables independientes, entonces del diferencial total se tiene:

$$du = \left(\frac{du}{dv}\right)_{v',v'',\dots} dv + \left(\frac{du}{dv'}\right)_{v,v'',\dots} dv' + \left(\frac{du}{dv''}\right)_{v,v',\dots} dv'' + \dots$$

(bajo la condición $a=\text{constante}$ y debido a que $(dv)_a = dv$, $(dv')_a = 0$, $(dv'')_a = 0$), sólo queda el primer término:

$$(du)_a = \left(\frac{du}{dv}\right)_a (dv)_a,$$

de tal manera que mediante división por $(dv)_a$ se obtiene nuevamente la expresión inicial.

Con el objeto de abreviar el proceso, es conveniente, tomar en cuenta algunas otras reglas que a veces se mencionan en la literatura. A continuación se mencionan cuatro operaciones sencillas con las cuales se logra solucionar el problema enunciado en el título del aparte “transformación de un cociente diferencial a nuevas variables”. La aplicación puntual se discutirá en el aparte 3.2.3. Con el objeto de citar de manera sencilla los pasos del cálculo, procederemos a darles nombres.

a) Invertir:

$$\left(\frac{du}{dv}\right)_a = 1 / \left(\frac{dv}{du}\right)_a.$$

b) Ampliar:

$$\left(\frac{du}{dv}\right)_a = \left(\frac{du}{dw}\right)_a \left(\frac{dw}{dv}\right)_a.$$

¡En cada expresión los subíndices son los mismos!

c) Intercalar un subíndice

$$\left(\frac{du}{dv}\right)_{wa} = -\left(\frac{du}{dw}\right)_{va} \left(\frac{dw}{dv}\right)_{ua}.$$

¡Cada expresión contiene el conjunto completo de magnitudes u, v, w, a !

d) Variar el subíndice

$$\left(\frac{du}{dv}\right)_{za} = \left(\frac{du}{dv}\right)_{wa} + \left(\frac{du}{dw}\right)_{va} \left(\frac{dw}{dv}\right)_{za}.$$

Si se quiere en el cociente inicial $(du/dv)_{za}$ intercambiar z por w , esto se puede hacer escribiendo el cociente con el índice cambiado y como “corrección” se le agrega la expresión inicial en cierto modo ampliada con w ; en donde el primer factor contiene el nuevo conjunto de variables independientes v, w, a , y el segundo factor contiene las variables originales v, z, a .

Suficiente para garantizar la validez de las reglas de cálculo mencionadas, es que todos los coeficientes diferenciales que entran en la parte izquierda y derecha, tengan sentido; esto es que las magnitudes en el numerador se dejen realmente representar como funciones diferenciables de las variables que estén en el denominador y en el subíndice.

Para demostrarlo consideramos nuevamente la separación de una derivada en un cociente de dos diferenciales.

En el caso a)
$$\left(\frac{du}{dv}\right)_a = \frac{(du)_a}{(dv)_a} = 1 / \frac{(dv)_a}{(du)_a} = 1 / \left(\frac{dv}{du}\right)_a.$$

En el caso b)
$$\left(\frac{du}{dv}\right)_a = \frac{(du)_a}{(dv)_a} = \frac{(du)_a}{(dw)_a} \frac{(dw)_a}{(dv)_a} = \left(\frac{du}{dw}\right)_a \cdot \left(\frac{dw}{dv}\right)_a.$$

En el caso c) consideramos a u, v, a , como variables independientes, con lo cual se obtienen los diferenciales de las magnitudes en la expresión inicial:

$$du, dv, dw = \left(\frac{dw}{du}\right)_{va} du + \left(\frac{dw}{dv}\right)_{ua} dv + \left(\frac{dw}{da}\right)_{uv} da, da.$$

Bajo la condición $w, a = \text{constantes}$ a saber $dw=0, da=0$ se obtiene la relación entre du y dv :

$$(du)_{wa} = -\left(\frac{dw}{dv}\right)_{ua} (dv)_{wa} / \left(\frac{dw}{du}\right)_{va},$$

la cual mediante división por $(dv)_{wa}$ e inversión del denominador se transforma en la ecuación enunciada arriba.

En el caso de d) con v, w, a como variables independientes, se tiene:

$$du = \left(\frac{du}{dv}\right)_{wa} dv + \left(\frac{du}{dw}\right)_{va} dw + \left(\frac{du}{da}\right)_{vw} da.$$

Las diferenciales dv, dw, da se pueden expresar considerando v, z, a como variables. Bajo la condición $z, a = \text{constantes}$, se tiene:

$$(dv)_{za} = dv, (dw)_{za} = \left(\frac{dw}{dv}\right)_{za} dv, (da)_{za} = 0.$$

Colocando esto en la fórmula diferencial du , escrita arriba– con lo cual se obtiene $(du)_{za}$ – y dividiendo por dv , a saber $(dv)_{za}$ se obtiene la ecuación deseada.

3.2.2 Regla de volcado

A continuación se enuncia una regla que está en relación estrecha con los fenómenos de acoplamiento. Partimos de un diferencial de n términos el cual consideramos como la ecuación principal de un sistema elástico con n variables independientes (sistema de orden n):

$$dE = y_1 dx_1 + y_2 dx_2 + y_3 dx_3 + \dots + y_n dx_n.$$

La x representa las coordenadas de trabajo y las y a las fuerzas correspondientes, las cuales como consecuencia del acoplamiento pueden depender de todas las x . A todas las x llamaremos entre ellas “similares” así como a todas las y . Las x e y que poseen igual subíndice forman en cierta manera una pareja, y se denominan “adjuntas”.

No todas las n^2 posibles derivadas de y con respecto a x ,

$$\left(\frac{dy_i}{dx_j}\right)_{x_j} \quad (i, j = 1, 2, 3 \dots n)$$

son diferentes. El símbolo x_j representa la totalidad de las x diferentes de x_j . Para comprender esto, recordamos que las y por su parte se pueden escribir como derivadas de E respecto a la x correspondiente:

$$y_i = \left(\frac{dE}{dx_i} \right)_{x_i} \quad (i = 1, 2, 3 \dots n)$$

y que debido a la conmutabilidad en el orden de la derivada se tiene:

$$\left(\frac{dy_i}{dx_j} \right)_{x_j} = \left(\frac{d^2 E}{dx_i dx_j} \right) = \left(\frac{d^2 E}{dx_j dx_i} \right) = \left(\frac{dy_j}{dx_i} \right)_{x_i}.$$

Esta relación la interpretamos anteriormente como una característica propia de un acoplamiento de igual intensidad entre coordenadas de trabajo, las cuales representamos aquí como x_i y x_j . A continuación se describe, cómo podemos obtener el resultado del cálculo, desde la primera a la última expresión, sin utilizar los subíndices los cuales usualmente faltan en nuestras magnitudes principales, (las partes que están entre paréntesis se suprimen por el momento):

- Intercambiar numerador y denominador y simultáneamente reemplazar estas magnitudes por sus respectivas *adjuntas*.
- (Invertir el signo, en el caso en el cual, el numerador y el denominador tengan magnitudes *similares* entre sí).
- Colocar en el subíndice todas las variables de la expresión inicial, no apareadas (y adicionalmente todas las parejas que allí faltaren en su totalidad).

“No apareada” quiere decir que falta la pareja adjunta correspondiente. Si consideráramos el texto, hasta ahora excluido, de los paréntesis el resultado seguiría siendo correcto. Esto lo aclaramos mediante un ejemplo concreto ($n=4$):

$$\left(\frac{dy_1}{dx_3} \right)_{x_1, x_2, x_4} \xrightarrow{\text{a)}} \left(\frac{dy_3}{dx_1} \right) \xrightarrow{\text{b)}} \left(\frac{dy_3}{dx_1} \right) \xrightarrow{\text{c)}} \left(\frac{dy_3}{dx_1} \right)_{x_2, x_3, x_4}$$

En el paso a) a y_1 le corresponde x_1 y a x_3 le corresponde y_3 . Por lo tanto en este paso debemos colocar x_1 en el denominador y y_3 en el numerador.

En el paso b) el signo permanece positivo ya que y_3 como fuerza y x_1 como coordenada no son "similares".

En el paso c) solamente x_2, x_3, x_4 están en la expresión inicial no apareadas, por lo tanto conforman el nuevo subíndice. Pares adicionales no se agregan ya que, cada uno de los cuatro pares x_i, y_i , están representados, a la izquierda, por lo menos con una magnitud.

Al mismo resultado llegamos mediante la segunda derivada de la energía.

Los pasos a) hasta c) tomados conjuntamente, se consideran una operación de cálculo que llamaremos “volcado”, la cual nos da directamente la expresión final, sin recurrir al diferencial de la energía. Llamaremos "volcable" a un cociente diferencial, si mediante esta

operación se transforma en una expresión que tiene el mismo valor numérico. Antes de ocuparnos de esta operación haremos una observación intermedia:

En lugar de seleccionar como norma la x como variable independiente, se pueden tomar n otras magnitudes cualesquiera. Entonces, las otras n variables se tienen que considerar como dependientes des ellas. Por ejemplo en el caso de nuestro bloque elástico, en el que $n=2$, ($dE = F \cdot dl + F' \cdot dl'$) se tiene:

$$\begin{array}{ccccc} l = l(F, F') & & F = F(l, F') & & l' = l'(F, l) \\ & \text{ó} & & \text{ó} & \text{etc.} \\ l' = l'(F, F') & & l = l'(l, F') & & F' = F'(F, l) \end{array}$$

Cualquier coeficiente diferencial arbitrario, formado a partir de las $n+1$ magnitudes principales, representa una posible derivada de tal función. En dicha función, dos de estas magnitudes están en el cociente y las demás $n-1$ aparecen como subíndices. Prescindimos aquí de casos de degeneración, por ejemplo de los sistemas sin acoplamiento, en donde esta afirmación es falsa. Aplicándolo a nuestro ejemplo, esto significa que todos los símbolos de derivadas, formados a partir de $n+1=3$ de las magnitudes F, F', l, l' , caracterizan coeficientes con sentido físico, lo cual es evidentemente cierto:

$$\left(\frac{dl}{dF} \right)_{F'}, \left(\frac{dl'}{dF} \right)_{F'}, \left(\frac{dF'}{dF} \right)_l, \text{ etc.}$$

La “regla de volcado” establece que a cada uno de los cocientes diferenciales de la forma dada, se les puede aplicar la operación volcado. Con esta regla incluimos de un solo golpe, un número de relaciones importantes, que como se verá, se pueden considerar como consecuencia de un acoplamiento recíproco de igual intensidad.

La condición para aplicar la “regla de volcado” es que entre cualquiera de las $2n$ variables $x_1, x_2, \dots, x_n, y_1, y_2, \dots, y_n$, se establezca una relación en la cual las y se representan como funciones de x , de tal manera que para todas las i y j se tenga:

$$\left(\frac{dy_i}{dx_j} \right)_{x_j} = \left(\frac{dy_j}{dx_i} \right)_{x_i}.$$

Cuando esto es válido se le puede; gracias a un teorema matemático; aplicar la regla de “volcado” a cualquier coeficiente diferencial arbitrario formado por x o y sin que su valor cambie. Anteriormente hemos visto que las magnitudes principales de un sistema elástico satisfacen esta condición, la cual visualizaremos como evidencia de que dos coordenadas de trabajo x_i, x_j están acopladas de manera simétrica.

Para efectos de practicar la regla de volcado, se muestra nuevamente de manera detallada un ejemplo ($n=4$):

$$\left(\frac{dy_2}{dy_1}\right)_{x_2, x_3, y_3} \xrightarrow{\text{a)}} \left(\frac{dx_1}{dx_2}\right) \xrightarrow{\text{b)}} -\left(\frac{dx_1}{dx_2}\right) \xrightarrow{\text{c)}} -\left(\frac{dx_1}{dx_2}\right)_{y_1, x_4, y_4}$$

En el paso a) y_2 y y_1 se intercambian y simultáneamente y_2 es reemplazado por su par x_2 así como y_1 es reemplazado por x_1 .

En el paso b) se cambia el signo, ya que tanto x_1 como x_2 son coordenadas de trabajo y por lo tanto “similares”.

En el paso c) de las cinco magnitudes iniciales sólo y_1 es no apareada y aparece en el subíndice conjuntamente con el par x_4 y_4 , el cual no está presente en el término inicial.

De acuerdo a la “regla de volcado”, las expresiones a izquierda y derecha son iguales entre sí.

Para dar una idea de cómo la regla se puede deducir*, vamos a demostrarla para el caso sencillo pero importante de $n=2$. Para hacerlo de manera clara mostraremos los 24 posibles cocientes diferenciales. Tenemos que suponer que la dependencia de las 4 magnitudes x_1 , y_1 y x_2 , y_2 es de la forma:

$$\left(\frac{dy_1}{dx_2}\right)_{x_1} = \left(\frac{dy_2}{dx_1}\right)_{x_2}$$

aquí se tiene que $i=1$, $j=2$. Los casos $i=1$, $j=1$ e $i=2$, $j=2$, así como $i=2$, $j=1$ no dan nuevas expresiones, por lo tanto no se consideran. Si ampliamos el cociente de la parte izquierda de la ecuación con y_2 y en la parte derecha intercalamos el subíndice x_2 conforme a la regla considerada anteriormente, se tiene:

$$\left(\frac{dy_1}{dy_2}\right)_{x_1} \cdot \left(\frac{dy_2}{dx_2}\right)_{x_1} = -\left(\frac{dy_2}{dx_2}\right)_{x_1} \cdot \left(\frac{dx_2}{dx_1}\right)_{y_2} \quad \text{o} \quad \left(\frac{dy_1}{dy_2}\right)_{x_1} = -\left(\frac{dx_2}{dx_1}\right)_{y_2}$$

Si continuamos la transformación intercalando x_1 a la izquierda y ampliando con y_1 a la derecha se tiene:

$$-\left(\frac{dy_1}{dx_1}\right)_{y_2} \cdot \left(\frac{dx_1}{dy_2}\right)_{y_1} = -\left(\frac{dx_2}{dy_1}\right)_{y_2} \cdot \left(\frac{dy_1}{dx_1}\right)_{y_2} \quad \left(\frac{dx_1}{dy_2}\right)_{y_1} = -\left(\frac{dx_2}{dy_1}\right)_{y_2}$$

y continuando el cálculo con x_2 , y_2 se tiene:

* demostración completa: G. Job, Z. Naturforsch. **25a** (1970)1502

$$\left(\frac{dx_1}{dx_2}\right)_{y_1} \cdot \left(\frac{dx_2}{dy_2}\right)_{y_1} = -\left(\frac{dx_2}{dy_2}\right)_{y_1} \cdot \left(\frac{dy_2}{dy_1}\right)_{x_2} \quad \left(\frac{dx_1}{dx_2}\right)_{y_1} = -\left(\frac{dy_2}{dy_1}\right)_{x_2}$$

Invertiendo todos los cocientes, de acuerdo a la regla de inversión, en todas las ecuaciones de la derecha llegamos a:

$$\left(\frac{dx_2}{dy_1}\right)_{x_1} = \left(\frac{dx_1}{dy_2}\right)_{x_2}, \quad \left(\frac{dy_2}{dy_1}\right)_{x_1} = -\left(\frac{dx_1}{dx_2}\right)_{y_2},$$

$$\left(\frac{dy_2}{dx_1}\right)_{y_1} = \left(\frac{dy_1}{dx_2}\right)_{y_2}, \quad \left(\frac{dx_2}{dx_1}\right)_{y_1} = -\left(\frac{dy_1}{dy_2}\right)_{x_2}.$$

Finalmente escribimos todas las expresiones que en los cocientes contengan las parejas x_1, y_1 o x_2, y_2 obteniéndose:

$$\left(\frac{dy_1}{dx_1}\right)_{x_2}, \left(\frac{dy_1}{dx_1}\right)_{y_2}, \quad \left(\frac{dx_1}{dy_1}\right)_{x_2}, \left(\frac{dx_1}{dy_1}\right)_{y_2},$$

$$\left(\frac{dy_2}{dx_2}\right)_{x_1}, \left(\frac{dy_2}{dx_2}\right)_{y_1}, \quad \left(\frac{dx_2}{dy_2}\right)_{x_1}, \left(\frac{dx_2}{dy_2}\right)_{y_1}.$$

Este agrupamiento y las ocho expresiones breves, ya contienen todos los coeficientes diferenciales que se obtienen a partir de tres de las cuatro magnitudes x_1, x_2, y_1, y_2 . Mediante la regla de volcado se transforman o en si mismas - como los ocho últimos cocientes - o se transforman en las expresiones respectivas que están al otro lado de la ecuación. En todo caso, de magnitudes iguales. De esta manera se demuestra la validez de la regla de volcado para $n=2$.

3.2.3 Reglas para la aplicación

Los mejores instrumentos no son útiles cuando no se sabe emplearlos. Por esta razón las instrucciones para su uso son tan importantes como los medios mismos. Una tarea permanente en termodinámica es la de expresar coeficientes dados mediante términos conocidos o fácilmente medibles. Para proceder de manera metódica es conveniente ordenar las variables que intervienen de acuerdo a su accesibilidad.

En este caso partimos de la ecuación principal y mediante una secuencia de términos, se fija un rango en el cual primeramente escribimos el par de variables de “menor rango” más fácilmente medibles y luego se escriben las siguientes con un mayor grado de dificultad. En cada pareja se realza la variable accesible mediante subrayado. De esta manera las magnitudes principales además de la clasificación en fuerzas y posiciones se dividen en magnitudes “accesibles” e “inaccesibles”, y son catalogadas de acuerdo a su “medibilidad”.

En los ejemplos mecánicos hasta ahora considerados, no se muestran claramente las diferencias, de tal manera que en este caso es arbitraria la preferencia de unas variables sobre otras. Supongamos ahora que las posiciones de las barras fuesen más fáciles de determinar que las fuerzas y las magnitudes subrayadas fuesen más fáciles de determinar que las no subrayadas, en este caso la ecuación principal se escribe como:

$$dE = F \cdot d\underline{l} + F' \cdot d\underline{l}' .$$

Los cocientes diferenciales considerados como conocidos contienen como variables independientes, en el caso normal, solamente magnitudes medibles de manera sencilla, debido a que estos son los parámetros que durante el experimento se ajustan fácilmente. De esto se obtiene la primera regla para una transformación sistemática:

- a) La derivada dada se descompone en una expresión diferencial en la cual solo intervienen las magnitudes accesibles en el denominador y en los subíndices.

Para esta tarea se cuenta con medios de ayuda sencillos pero suficientes. El primer paso se encamina a la construcción de los cocientes:

$$\left(\frac{du}{dz}\right)_a, \quad \left(\frac{dz}{du}\right)_a, \quad \left(\frac{dz}{dz'}\right)_a, \quad \left(\frac{du}{du'}\right)_a$$

(z = variable accesible, u = variable no accesible y otras variables, a = subíndice abreviado). Mientras que el primer cociente a la izquierda posee la forma correcta, los otros se pueden escribir en la forma exigida así: el segundo cociente mediante inversión, el tercero y cuarto mediante intercalación de una de las variables del subíndice, o también mediante la ampliación con una magnitud adicional e inversión de uno de los factores nuevos. En el tercer caso se puede utilizar el mismo el procedimiento para eliminar una magnitud incómoda presente en el subíndice $a = (u, a')$, y en el cuarto para introducir la variable nueva que falta de las variables deseadas z .

$$\left(\frac{du}{dz}\right)_a \text{ queda así,}$$

$$\left(\frac{dz}{du}\right)_a = 1 / \left(\frac{du}{dz}\right)_a,$$

$$\left(\frac{dz}{dz'}\right)_{ua'} = -\left(\frac{dz}{du}\right)_{z'a'} \cdot \left(\frac{du}{dz'}\right)_{za'} = -\left(\frac{du}{dz'}\right)_{za'} / \left(\frac{du}{dz}\right)_{z'a'},$$

$$\left(\frac{du}{du'}\right)_a = \left(\frac{du}{dz}\right)_a \cdot \left(\frac{dz}{du'}\right)_a = \left(\frac{du}{dz}\right)_a / \left(\frac{du'}{dz}\right)_a.$$

Si en las expresiones que han sido “limpiadas”, aparecen aun magnitudes erradas u' en el subíndice $a = (u, a')$, estas pueden ser reemplazadas con la ayuda de la regla para cambio de subíndice, y con el procedimiento anteriormente descrito:

$$\left(\frac{du}{dz}\right)_{u'a'} = \left(\frac{du}{dz}\right)_{z'a'} + \left(\frac{du}{dz'}\right)_{z'a'} \cdot \left(\frac{dz'}{dz}\right)_{u'a'} = \dots = \left(\frac{du}{dz}\right)_{z'a'} - \left(\frac{du}{dz'}\right)_{z'a'} \cdot \frac{\left(\frac{du'}{dz}\right)_{z'a'}}{\left(\frac{du'}{dz'}\right)_{za'}}.$$

Sólo cuando se posee práctica se puede ensayar, para este y el cálculo siguiente, obtener de manera inmediata el resultado final y ahorrarse de esta manera la escritura de los términos intermedios.

De los cocientes diferenciales obtenidos a partir del volcado, el más medible es aquel para el cual las magnitudes en el numerador pertenecen a un par de rango más alto que las que están en el denominador. De esta manera obtenemos una segunda regla para la transformación deseada:

b) A todas las derivadas obtenidas, para las cuales el numerador tenga un rango superior al denominador, se les aplicará la regla de volcado.

Nosotros queremos, ante todo, que este paso no destruya los esfuerzos realizados hasta ahora, es decir, tener solamente magnitudes accesibles como variables independientes. Una derivada a la que se aplicó la regla de volcado debe tener la forma $(du/dz')_a$, en donde $a = (z, a')$ contiene la fuerza correspondiente a u o a la coordenada de trabajo z . Mientras a' contiene solo magnitudes principales no apareadas. Con esto se tiene, aplicando la regla de volcado, una expresión de la forma deseada:

$$\left(\frac{du}{dz'}\right)_{za'} = \left(\frac{du'}{dz}\right)_{z'a'},$$

en donde u' describe la magnitud que corresponde a z' .

Como se ve, mediante transformación paciente con las reglas mencionadas, de todas maneras se llega a un punto en donde en todos los símbolos de las derivadas sólo se tienen variables deseadas en el denominador y en el subíndice, y en el numerador nunca se tienen magnitudes de rango superior al del denominador. En términos generales hemos alcanzado nuestra meta: transformar una expresión desconocida en una conocida. En el caso de que lo esperado no suceda, es decir, que existan otros factores en el sistema que sean más medibles, se puede proceder de la siguiente manera: estos coeficientes se someten al procedimiento descrito, obteniéndose ecuaciones adicionales entre las diferentes expresiones, con cuya ayuda eventuales factores no deseados pueden reemplazarse por nuevos factores. Este procedimiento equivale a la eliminación de variables de un sistema de ecuaciones con varias incógnitas.

Con el objeto de citar de manera fácil, el procedimiento utilizado a menudo, dado por los pasos a) y b) le daremos algunos nombres. Se dirá que “recortamos” una derivada respecto a las variables $v_1, v_2, v_3 \dots$, cuando la calculemos de acuerdo a este procedimiento, en donde las variables $v_1, v_2, v_3 \dots$, ordenadas crecientemente respecto al rango y clasificadas como accesibles, se denominan magnitudes principales.

3.2.4 Ejemplos de aplicaciones

Consideremos de nuevo nuestro bloque elástico. Como conocidas consideramos la “rigidez” del bloque en una u otra dirección de penetración, $s = (dF/dl)_l$, y $s' = (dF'/dl')_l$, así como la medida para la intensidad del acoplamiento $f = (dF/dl')_l$ que es la medida colateral. Esta última por definición se considera positiva cuando las barras estén acopladas en sentido contrario. Los demás coeficientes se construyen a partir de estos tres factores, como se puede ver cuando se recorta respecto a l, l' . Aquí se presentan algunos ejemplos en donde el proceso de cálculo correspondiente se explica en pocas palabras colocadas entre paréntesis:

a) “Penetrabilidad” cuando la segunda barra está fija:

$$\left(\frac{dl}{dF}\right)_{l'} = 1 / \left(\frac{dF}{dl}\right)_{l'} = \frac{1}{s}$$

(De la forma $(dz/du)_a$, por lo tanto se debe invertir). Este coeficiente es por lo tanto el inverso de la “rigidez” s .

b) Movimiento de la segunda barra a través de la primera barra:

$$\left(\frac{dl'}{dl}\right)_{F'} = - \left(\frac{dl'}{dF'}\right)_l \cdot \left(\frac{dF'}{dl}\right)_{l'} = - \left(\frac{dF'}{dl'}\right)_l / \left(\frac{dF'}{dl'}\right)_l = - \frac{f}{s'}$$

(De la forma $(dz/dz')_a$, por lo tanto se debe intercalar el subíndice; se debe invertir el primer factor debido a que la forma es $(dz/du)_a$, y aplicar la regla de volcado al segundo factor, ya que F' es de mayor rango que l). El coeficiente es negativo como se espera intuitivamente para el acoplamiento en sentido contrario.

c) “Rigidez” en el caso de fuerza constante sobre la segunda barra:

$$\begin{aligned} \left(\frac{dF}{dl}\right)_{F'} &= \left(\frac{dF}{dl}\right)_{l'} + \left(\frac{dF}{dl'}\right)_l \cdot \left(\frac{dl'}{dl}\right)_{F'} = s - f \left(\frac{dl'}{dF'}\right)_l \cdot \left(\frac{dF'}{dl}\right)_{l'} \\ &= s - f \left(\frac{dF'}{dl'}\right)_l / \left(\frac{dF'}{dl'}\right)_l = s - \frac{f^2}{s'} \end{aligned}$$

(De la forma $(du/dz)_a$, por lo tanto se debe examinar el subíndice, el F' es inaccesible debe ser cambiado por l' , el segundo factor en el término adicionado debe ser tratado

como en el caso b)). El término $-f^2/s'$ que mide la magnitud de la retroacción de la segunda barra sobre el movimiento la primera, es negativo tanto en el caso de acoplamiento como en el de contracoplamiento ($f < 0$). De esta manera ahora encontramos formalmente, como anteriormente lo hicimos de manera empírica, que el bloque se manifiesta más elástico cuando se permite movimiento a la segunda barra ($F' = \text{constante}$) a cuando ésta se mantiene fija ($l' = \text{constante}$):

$$\left(\frac{dF}{dl}\right)_{F'} < \left(\frac{dF}{dl}\right)_{l'}$$

- d) Supongamos que no se conocen conjuntamente s , s' y f sino accidentalmente s , s' y el coeficiente mencionado en c) al cual llamamos s^* . Al igual que antes, los factores se calculan como en a) y b). En el caso a) todo queda igual debido a que al “recortar” respecto a l , l' (¡comparar con lo de arriba!) la expresión final sólo contiene la s conocida. En el caso b) debemos, de acuerdo a lo dicho antes, “recortar” s^* respecto a l , l' , con lo cual se obtiene una relación adicional para eliminar f la cual nos molestaba.:

$$\left(\frac{dl'}{dl}\right)_{F'} = -\frac{f}{s'}, \quad s^* = s - \frac{f^2}{s'}$$

(Cálculo como el realizado en b) y c)). De las dos ecuaciones eliminamos la incógnita f para lo cual la f de la segunda ecuación $f = \sqrt{(s - s^*)s'}$ es reemplazada en la primera:

$$\left(\frac{dl'}{dl}\right)_{F'} = -\sqrt{\frac{s - s^*}{s'}}$$

3.2.5 Número necesario de cocientes conocidos

Para el cálculo de los diferentes coeficientes de nuestro bloque elástico, postulamos tres coeficientes como conocidos. ¿Cuántas de esas derivadas son suficientes para representar todos los otros cocientes diferenciales de primer orden, conformados a partir de las magnitudes principales? La respuesta es:

$$\frac{n(n+1)}{2},$$

cuando se tienen $2n$ magnitudes principales. Para $n=2$ se tiene el número 3, anteriormente usado. Esta afirmación la queremos fundamentar más exactamente: mediante “recorte” de cualquier cociente diferencial de la clase en cuestión, se obtiene una expresión en la cual solamente se presentan derivadas con las n magnitudes accesibles $z_1, z_2 \dots z_n$ ordenadas por rango creciente, las cuales son variables independientes. Como cada una de las n restantes magnitudes principales $u_1, u_2 \dots u_n$ se pueden derivar con respecto a cada z , obtenemos en total n^2 cocientes diferenciales:

$$\begin{array}{ccc}
 \left(\frac{du_1}{dz_1} \right)_{z_1} & \left(\frac{du_1}{dz_2} \right)_{z_2} & \dots & \left(\frac{du_1}{dz_n} \right)_{z_n} \\
 \left(\frac{du_2}{dz_1} \right)_{z_1} & \left(\frac{du_2}{dz_2} \right)_{z_2} & \dots & \left(\frac{du_2}{dz_n} \right)_{z_n} \\
 \dots & \dots & \dots & \dots \\
 \left(\frac{du_3}{dz_1} \right)_{z_1} & \left(\frac{du_n}{dz_2} \right)_{z_2} & \dots & \left(\frac{du_n}{dz_n} \right)_{z_n}
 \end{array}$$

Debido a la regla de volcado, las derivadas espejo-simétricas con respecto a la diagonal son iguales, de tal manera que se pueden ignorar todas las expresiones que se encuentran por debajo de esta recta, para las cuales el numerador sea de mayor rango que el denominador. Contando las restantes en orden columnar, se tiene

$$1 + 2 + 3 \dots + n = \frac{n(n+1)}{2}$$

De la manera descrita en el aparte anterior, en este número nada cambia cuando una o más o todas las derivadas sean reemplazadas por otras que sean más fácilmente medibles o preferidas por una otra razón cualquiera.. Sin embargo bajo ciertas circunstancias, y debido a las raíces que se presentan, puede darse una indeterminación respecto al signo.

3.3 Ejemplos sencillos de acoplamiento térmico-mecánico

Después de una sólida preparación retornemos a la termodinámica. En primer lugar consideremos las relaciones de interacción entre los cambios térmicos y mecánicos que se dan en un cuerpo. Como principio de clasificación utilizamos el concepto de acoplamiento elástico.

3.3.1 Deformación de un cuerpo

Consideremos un cuerpo elástico, el cual es un sistema estrechamente ligado con nuestro ejemplo mecánico.

En el bloque a la derecha de la figura 29, reemplazamos una de las barras por un “pistón de entropía”, esto es un dispositivo con el cual podemos introducir entropía en el cuerpo elástico contra su tensión térmica –en este caso se piensa en un balón de caucho inflado y aislado térmicamente (Figura 32)- la barra y el pistón no se consideran parte del sistema.

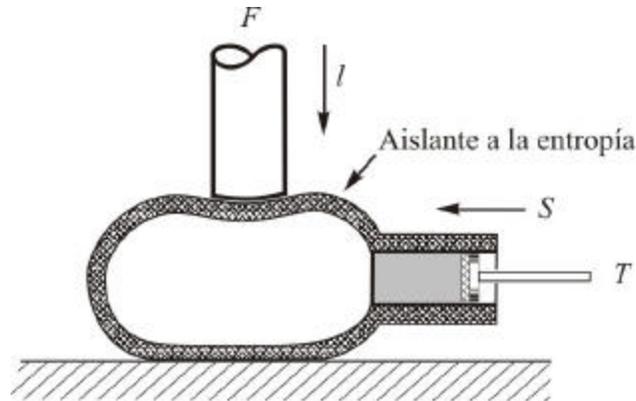


Fig. 32

Los dos procesos “introducción de la barra” y “suministro de entropía” no son independientes, sino que están acoplados entre ellos. Cualitativamente se encuentra la misma relación como en el ejemplo mecánico de acoplamiento en sentido contrario. Esto se puede ver fácilmente de lo dicho anteriormente sobre la entropía, a saber calor*. Las acciones observadas se pueden dividir al igual que para el bloque elástico (los coeficientes que determinan los efectos cuantitativamente, no se consideran en primera instancia) en:

a) Acción principal:

- Mientras más profundamente se hunda la barra, mayor será la contrafuerza F producida.

$$\left(\frac{dF}{dl}\right)_S > 0, \quad \left(\frac{dF}{dl}\right)_T > 0 \dots$$

- Mientras más entropía se introduzca, mayor será el incremento de la tensión térmica en el interior del balón.

$$\left(\frac{dT}{dS}\right)_l > 0, \quad \left(\frac{dT}{dS}\right)_F > 0 \dots$$

b) Acción colateral:

- Si se introduce la barra la entropía será expulsada. Si evitamos la expulsión la temperatura aumenta.

$$\left(\frac{dS}{dl}\right)_T < 0, \quad \left(\frac{dT}{dl}\right)_S > 0 \dots$$

- Si se suministra entropía, la barra sale. Si la mantenemos fija, aumenta la fuerza que actúa sobre ella.

$$\left(\frac{dl}{dS}\right)_F < 0, \quad \left(\frac{dF}{dS}\right)_l > 0 \dots$$

c) Retroacción:

- La barra penetra más fácilmente cuando la entropía puede salir, y difícilmente cuando ella no lo hace.

$$\left(\frac{dF}{dl}\right)_S > \left(\frac{dF}{dl}\right)_T.$$

- La entropía penetra más fácilmente cuando la barra puede salir a cuando ella no puede hacerlo.

$$\left(\frac{dT}{dS}\right)_l > \left(\frac{dT}{dS}\right)_F.$$

Hemos introducido en a), b), c) las acciones observadas de la parte mecánica y en segundo lugar las acciones observadas de la parte no mecánica.

La descripción formal se construye de manera semejante. Con el balón de caucho, al igual que en el bloque se puede realizar y almacenar trabajo de dos maneras:

- Trabajo mecánico contra “tensión” mecánica F , cuando la barra penetra (l = profundidad de penetración):

$$dW = F \cdot dl.$$

- Trabajo térmico contra la tensión térmica T , cuando se introduce entropía (S = contenido de entropía del balón):

$$dW' = T \cdot dS.$$

Por lo tanto se obtiene para el incremento de la energía del balón:

$$dE = F \cdot dl + T \cdot dS.$$

l y S son las coordenadas de trabajo, F y T son las fuerzas correspondientes. El estado del balón así como, en especial, la magnitud de las fuerzas se pueden considerar determinadas de manera única, mediante las coordenadas. En este sentido, y conforme a las anteriores explicaciones, el sistema se considera elástico, en donde el diferencial de energía escrito, representa la ecuación principal.

Los coeficientes arriba dados para la descripción de las diferentes acciones adquieren un significado claro. Cuando la deducción de los signos no sea clara de manera intuitiva, se pueden derivar con la ayuda de las reglas aprendidas, adicionalmente se pueden deducir las relaciones entre los diversos coeficientes. Mediante la aplicación de la regla de volcado se encuentra que las dos medidas colaterales $(dF/dS)_l$ y $(dT/dl)_S$ son iguales, esto es, desplazamiento de la barra y suministro de entropía. En otros términos: l y S se influyen mutuamente con la misma intensidad.

El cociente $(dS/dT)_x = \dot{C}_x$ conforme a lo acordado anteriormente describe la capacidad entrópica del cuerpo elástico. Anteriormente se había visto que a esta magnitud de acuerdo a las condiciones adicionales se le asignaba un significado diferente –aquí caracterizado por la letra x colocada en la parte inferior, en donde x puede ser por ejemplo l o F -. Como a

nuestro balón es más difícil suministrarle entropía cuando l se mantiene constante, a cuando se le permita un cambio, mientras solo se mantenga el valor de la fuerza constante se tiene:

$$\left(\frac{dS}{dT}\right)_l < \left(\frac{dS}{dT}\right)_F \text{ o } \dot{C}_l < \dot{C}_F.$$

La capacidad entrópica, manteniendo fija la barra, es menor a aquella con fuerza constante. De igual manera es válido para la capacidad térmica que resulta cuando se multiplica por el factor T :

$$C_l < C_F.$$

Formalmente llegamos a este resultado calculando \dot{C}_F de la siguiente manera:

$$\dot{C}_F = \left(\frac{dS}{dT}\right)_F = \left(\frac{dS}{dT}\right)_l + \left(\frac{dS}{dl}\right)_T \cdot \left(\frac{dl}{dT}\right)_F = \dot{C}_l + \left(\frac{dF}{dT}\right)_l \cdot \left(\frac{dl}{dF}\right)_T \cdot \left(\frac{dF}{dT}\right)_l.$$

(Pasos del cálculo: ecuación de definición para \dot{C}_F ; cambiar F en el subíndice por l ; en el término adicional aplicar la regla de volcado al primer factor; en el segundo intercalar el subíndice F). Como el último producto de tres términos con toda seguridad es positivo ($(dl/dF)_T$ es una magnitud principal y $(dF/dT)_l$ es cuadrática) resulta efectivamente

$$\dot{C}_F > \dot{C}_l.$$

En esta transformación no hemos hecho más que recortar \dot{C}_F respecto a l, T . Solamente hubiéramos de invertir la expresión $(dl/dF)_T$. En este ejemplo es fácil fijar el orden del rango de accesibilidad para las magnitudes principales. Mientras se tiene claro que las magnitudes mecánicas l, F se miden más fácilmente que las térmicas S, T y que T es más accesible que S , es discutible si se le da la prioridad a l o a F . Arriba ya nos habíamos decidido por l :

$$dE = F \cdot \underline{dl} + \underline{T} \cdot dS.$$

3.3.2 Banda de Caucho

Examinemos ahora la relación entre magnitudes térmicas y mecánicas en nuestro primer sistema discutido, la banda de caucho. En este sistema se tiene la ventaja de que las diferentes acciones se pueden demostrar fácilmente de manera experimental. Al igual que en el caso del balón de caucho, en la banda se pueden realizar: trabajo mecánico mediante alargamiento en dl contra la fuerza atractiva F y trabajo térmico mediante suministro de entropía contra la tensión T :

$$dE = F \cdot dl + T \cdot dS .$$

El sistema es elástico. Las magnitudes principales son F , l , T y S . Anteriormente se había encontrado que para una dilatación la temperatura aumenta. De esto se concluye que S y l se acoplan en sentido contrario.

Ensayaremos predecir algunos fenómenos. Estas acciones deben ser observables y poder ser comprobadas experimentalmente:

- a) Cuando calentamos la banda, es decir le suministramos entropía, esta trata de acortarse (acción colateral de un incremento de la entropía sobre la parte mecánica):

$$\left(\frac{dl}{dS} \right)_{F < 0}$$

- b) La banda se dilata fácilmente cuando la entropía puede salir y se dilata con mayor dificultad cuando la entropía no lo puede hacer (retroacción de las magnitudes térmicas sobre las mecánicas):

$$\left(\frac{dl}{dF} \right)_S < \left(\frac{dl}{dF} \right)_T$$

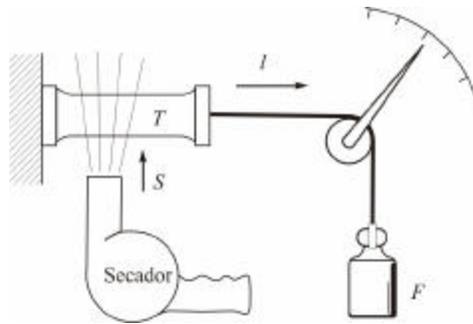


Fig. 33

Con el objeto de confirmar estas afirmaciones se construye el experimento indicado en la figura 33. Mediante una pesa, colocada sobre una polea, dilatamos una banda de caucho fuerte. La variación de la longitud de la banda es obtenida a partir de la posición señalada por la aguja colocada en la polea. Cuando colgamos la pesa, observamos que, después del primer incremento grande de la longitud y el crecimiento rápido de la temperatura (algunos grados), l continúa creciendo lentamente mientras que la temperatura decrece nuevamente a su valor inicial. Este resultado se puede interpretar fácilmente. El primer paso transcurre tan rápido que la entropía no logra disiparse en el medio. Sólo después, ella tiene suficiente tiempo para salir lentamente, lo cual se evidencia en la caída de la temperatura. Cuando T alcanza el valor inicial ($T = \text{constante}$) el incremento en la longitud es notablemente mayor al incremento en el primer paso ($S = \text{constante}$). De esta manera encontramos la relación que se postuló en b). Si nuestra consideración es cierta, la banda debería acortarse, como se afirmó en el aparte a), cuando se le introduce entropía, por ejemplo mediante un secador. Esto también se verifica en el experimento.

3.3.2 Alambre de Acero

Cuando reemplazamos la banda de caucho por un alambre metálico elástico (Figura 34) nuestra ecuación principal no cambia. Al igual que antes se tiene:

$$dE = F \cdot dl + T \cdot dS$$

En el caso del alambre la situación es diferente al de los casos hasta ahora discutidos –balón de caucho y banda de caucho–, los cuales no tienen ninguna aplicación práctica y para los coeficientes que se presentan no se dispone de datos. Así por ejemplo los coeficientes diferenciales $(dl/dF)_T$, $(dl/dT)_F$ y $(dS/dT)_F$ dependen del coeficiente de dilatación,

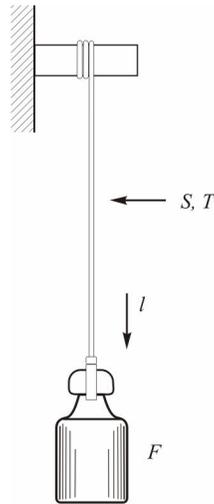


Fig. 34

\mathbf{e} (el inverso del módulo de elasticidad, el cual no es una medida de la elasticidad sino de la “rigidez” de un material), del coeficiente de dilatación lineal α y del calor específico c_F , para los cuales existen valores tabulados (c_F coincide para $F=0$ con el calor específico usual c en estados libres de presión, y se diferencia muy poco de este bajo otras condiciones). Con l la longitud, A la sección transversal y \mathbf{r} la densidad del alambre - $\mathbf{r} \cdot l \cdot A$ es la masa - se tiene:

$$\mathbf{e} = \frac{A}{l} \cdot \left(\frac{dl}{dF} \right)_T, \quad \mathbf{a} = \frac{1}{l} \cdot \left(\frac{dl}{dT} \right)_F, \quad c_F = \frac{T}{\mathbf{r}lA} \cdot \left(\frac{dS}{dT} \right)_F.$$

Los factores adicionales que se anteponen a los coeficientes diferenciales tienen el papel de convertirlos en términos que están determinados por las propiedades del material, y son independientes de la magnitud y forma del cuerpo respectivo. Así por ejemplo la derivada $(dl/dT)_F$ es proporcional a la longitud inicial l_0 del alambre – el incremento de la longitud, para un determinado incremento en la temperatura, es mayor para un alambre largo que para uno corto – mientras que \mathbf{a} no se ve influenciada por l_0 . De igual manera c_F , el cual es la capacidad calórica $T(dS/dT)_F$ referida a la unidad de masa, es independiente de la masa.

Como sabemos, un alambre se dilata al calentarse. Aquí S y l , al contrario del caso de la banda de caucho, están acoplados en la misma dirección. Esto tiene como consecuencia que

un alambre al dilatarse trate de tomar entropía del medio. Si lo dilatamos muy rápido de tal manera que la entropía no alcance a entrar, este deberá enfriarse.

Queremos estimar la magnitud de dicho efecto para un alambre de acero. Con un cambio de temperatura, conservando S fijo, se tiene que $dT = (dT/dF)_s \cdot dF$. Cuando se comienza con un estado de tensión cero ($F = 0$), y permanecemos por debajo del límite de

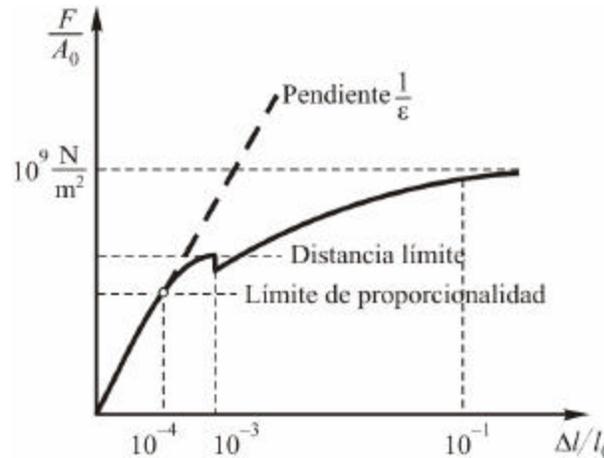


Figura 35

proporcionalidad (Figura 35) podemos, en vez de dF o ΔF escribir F , recortar las derivadas respecto a F y T e introducir \mathbf{a} y c_F , y se tiene:

$$\Delta T = \left(\frac{dT}{dF} \right)_S \cdot F = - \left(\frac{dT}{dS} \right)_F \left(\frac{dS}{dF} \right)_T \cdot F = -F \left(\frac{dl}{dT} \right)_F \Big/ \left(\frac{dS}{dT} \right)_F = -\frac{F}{A} \cdot \frac{\mathbf{a}T}{\mathbf{r}c_F}.$$

Aún en el caso de una carga hasta el límite de proporcionalidad, es decir hasta la mitad de la resistencia de ruptura, $F/A = 0,5 \cdot 10^9 \text{ N/m}^2$ con $\mathbf{a} = 10 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $T = 300 \text{ K}$, $\mathbf{r} = 8000 \text{ kg/m}^2$, $c_F = 500 \text{ J/K} \cdot \text{kg}$ se calcula un cambio muy pequeño en la temperatura, de aproximadamente $-0,4 \text{ K}$. Con la ayuda del sencillo experimento mostrado en la figura 36 uno se convence de la veracidad del estimativo.

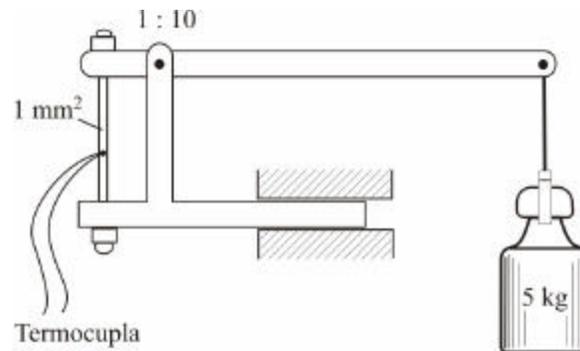


Figura 36

El alambre al igual que el balón de caucho es más fácil de dilatar adiabáticamente ($S = \text{constante}$) que isotérmicamente ($T = \text{constante}$):

$$\left(\frac{dl}{dF}\right)_S < \left(\frac{dl}{dF}\right)_T.$$

Con el fin de calcular la desviación relativa en relación a $(dl/dF)_T$ cortamos respecto a F , T y colocamos a e , a y c_F obteniendo:

$$\begin{aligned} \frac{\left(\frac{dl}{dF}\right)_T - \left(\frac{dl}{dF}\right)_S}{\left(\frac{dl}{dF}\right)_T} &= \frac{-\left(\frac{dl}{dT}\right)_F \cdot \left(\frac{dT}{dF}\right)_S}{\left(\frac{dl}{dF}\right)_T} = \frac{\left(\frac{dl}{dT}\right)_F \cdot \left(\frac{dT}{dS}\right)_F \cdot \left(\frac{dS}{dF}\right)_T}{\left(\frac{dl}{dF}\right)_T} = \\ &= \frac{\left(\frac{dl}{dT}\right)_F^2}{\left(\frac{dl}{dF}\right)_T \cdot \left(\frac{dS}{dT}\right)_F} = \frac{T a^2}{c_F r e} \end{aligned}$$

Si se parte del módulo de elasticidad para el acero $e^{-1} = 0,2 \cdot 10^{12} N/m^2$, y además con los valores numéricos antes mencionados, se obtiene para la variación relativa un valor de 0,0015. Debido a que la diferencia causada por la retroacción térmica es del orden de 1%, en la mecánica se la desprecia, y se habla sencillamente del modulo de elasticidad $\frac{l}{A} \frac{dF}{dl}$, a pesar de que estrictamente se debería diferenciar entre un módulo isotérmico y uno adiabático.

3.4 Cuerpo sometido a presión hidrostática

Como ejemplo de un acoplamiento termo-mecánico, se considera a continuación un dominio material uniforme o no uniforme, con temperatura homogénea, el cual está sometido a una presión hidrostática. Por ejemplo, un cubo de madera, una esfera de hierro hueca o una cantidad de líquido confinada en un cilindro hidráulico. Como este último caso es especialmente importante, lo trataremos de manera detallada.

3.4.1 Ecuación principal y tipo de acoplamiento

Para comprimir un cuerpo se requiere trabajo mecánico. Este será mayor mientras mayor sea la pérdida de volumen $-dV$, y mayor sea la presión aplicada, por lo cual se tiene:

$$dW = -p dV$$

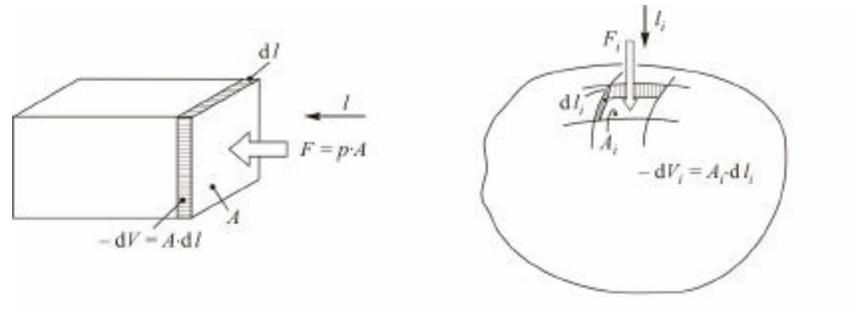


Fig. 37

En la figura 37 se visualiza esta relación. Como p es la fuerza perpendicular que se ejerce por unidad de superficie, entonces la fuerza total F sobre una superficie A está dada por $F = p \cdot A$ y el trabajo realizado será:

$$dW = F dl = \frac{F}{A} A dl = p(-dV),$$

cuando la superficie ceda bajo la presión externa en una cantidad dl en la dirección de F , y por lo tanto el volumen disminuya en $A \cdot dl$. En caso de que la superficie sea curvada, ella se puede considerar como conformada por pequeños elementos casi planos de área. Para obtener el trabajo total se deben tener en cuenta todas las contribuciones realizadas en los elementos de área:

$$dW = F_i dl_i = \sum \frac{F_i}{A_i} A_i dl_i = \sum p(-dV_i) = p(-dV).$$

De manera análoga se obtiene la energía que se gana como consecuencia del suministro de entropía en diferentes lugares de la superficie, esta energía se da como la suma de todos los elementos que contribuyen

$$dW' = \sum T dS_i = T dS.$$

Tanto el trabajo mecánico como el térmico, suministrados mediante compresión y calentamiento del cuerpo, se almacena y se puede recuperar nuevamente en la primera o segunda forma cuando el cuerpo se relaja o se enfría. Esto es totalmente válido, para materiales robustos y resistentes al calor sometido a presiones y altas temperaturas; sin embargo es necesario ser cuidadoso en el caso de materiales porosos y quebradizos. Si se conoce el volumen V y el contenido de entropía S , el estado del sistema, como regla general, queda totalmente determinado, siempre y cuando se eliminen otros efectos tales como cambios de presión o temperatura. En este caso tenemos un sistema elástico para el cual se tiene la ecuación principal:

$$dE = (-p)dV + TdS.$$

Si elegimos a V y S como coordenadas de trabajo, entonces, de acuerdo a lo considerado, $-p$ y T son las correspondientes fuerzas, ya que de acuerdo a lo considerado (ver aparte 3.1.2)

una fuerza externa tiende a aumentar su coordenada correspondiente. En todo caso se debe observar que p y V no son pares correspondientes, sino $V, -p$ o $-V, p$.

Mientras volumen y presión describen el estado de densificación del cuerpo, la entropía y la temperatura describen el grado de calentamiento. Los dos procesos mencionados se encuentran, como sabemos, concatenados. Si a un cuerpo se le suministra entropía mediante la unión con otro de mayor tensión térmica, es decir con un cuerpo más caliente, entonces no sólo aumenta su temperatura (acción principal del suministro de entropía) sino que además aumentará su volumen (acción colateral). En el caso contrario en que el cuerpo se comprime a un espacio menor, aumenta la contrapresión interna (acción principal de una reducción de volumen) y también lo hará simultáneamente la tensión térmica mediante lo cual la entropía será nuevamente expulsada (condición colateral). La materia se comporta en este caso como se había observado anteriormente, de manera análoga a la esponja respecto al agua. La materia se expande cuando toma entropía y se comprime nuevamente cuando la entrega al medio. V y S están acopladas en la misma dirección. Una excepción es el agua, la cual calentada entre 273K y 277K se contrae al calentarse.

3.4.2 Volumen

Como p y T usualmente son los parámetros experimentales más fáciles de ajustar, entonces las demás magnitudes se consideran, por regla general, como funciones de estas variables. La figura 38 muestra el volumen de una porción de materia en función de p y T .

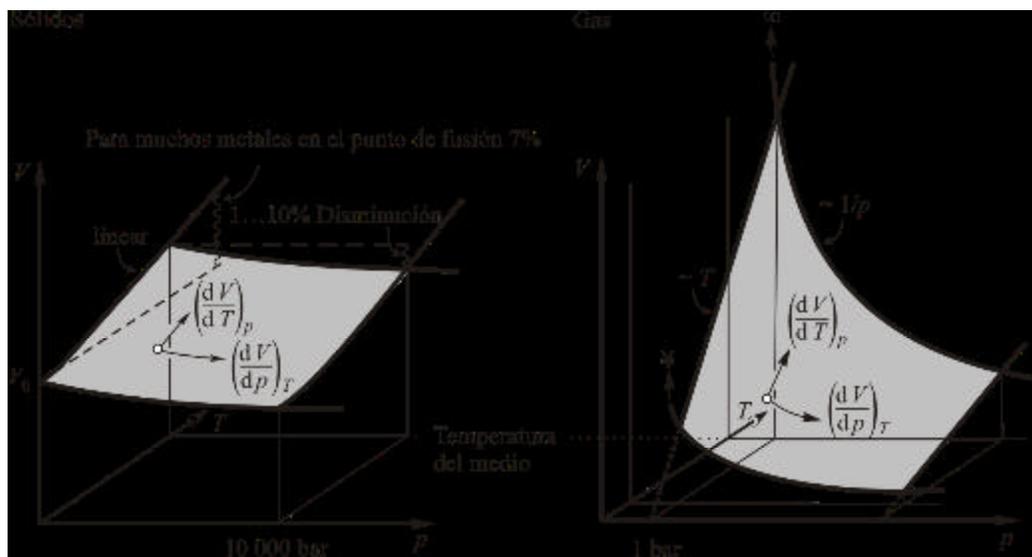


Fig. 38

A medida que la presión aumenta, el volumen V decrece, en general, al principio con una mayor pendiente, y luego la pendiente se hace más plana. En efecto, para obtener desviaciones importantes en el volumen de materiales sólidos se requieren miles de atmósferas, mientras que los gases pierden la mitad de su volumen cuando la presión se duplica (ley de *Boyle- Mariotte*: $V \sim 1/p$). En la dirección de T , la superficie $V(p, T)$ aumenta a menudo de forma lineal; en especial para gases V es proporcional a la temperatura (ley de *Gay-Lussac*). El incremento en el volumen desde 0 K hasta el punto de fusión es, para

muchos metales, del orden de un 7% (Regla de *Grüneisen*). En la dirección de bajas temperaturas la superficie tiene tangente horizontal. Los gases condensan en efecto antes de que se alcance el punto del cero absoluto, de tal manera que en este caso no se puede decir nada sobre el comportamiento de V .

3.4.3 Contenido de entropía

Las entropías como magnitudes de la forma trabajo/temperatura ($W = T \cdot S$) se dan en la unidad $\text{J/K} = \text{Joule /Kelvin}$ para lo cual no existe un símbolo abreviado. 1J/K tiene un significado muy concreto e intuitivo. Es aproximadamente aquella cantidad de entropía que se requiere para fundir un centímetro cúbico de hielo o la cantidad de entropía necesaria para llevar a la evaporación por calentamiento, un centímetro cúbico de agua que se encontraba a la temperatura de medio ambiente.

Cuando se dice que materiales líquidos y sólidos a condiciones normales (temperatura de medio ambiente y presión atmosférica) contienen en un centímetro cúbico algunos J/K en entropía, este valor debe ser concebido como una cantidad con significado concreto. Bajo una presión de 10000 bar un cuerpo sólido pierde aproximadamente entre 1 ... 10% de su entropía cuando la temperatura permanece constante. En el caso ideal, S disminuye a cero mediante enfriamiento a 0 K. Prácticamente esto es válido solo para cristales libres de defectos, en los cuales hasta los núcleos están ordenados de manera estrictamente regular. Todos los demás materiales contienen siempre una determinada cantidad de entropía la cual llega a ser hasta 1J/K por cm^3 .

La figura 39 muestra la dependencia del contenido de entropía en p y T . La superficie S en el caso de sólidos y haciendo caso omiso de las inclusiones, abandona el eje p con tangente horizontal o casi horizontal y pasa a tener una pendiente casi logarítmica. En este intervalo S aumenta en algunos J/K por cm^3 mientras la temperatura aumenta en una potencia de diez. La disminución de entropía cuando se continúa paralelamente al eje p es análoga a la disminución del volumen cuando la presión crece. Los gases en principio no se comportan de manera diferente. Sin embargo su densidad a condiciones del medio ambiente (10J/K por litro) es alrededor de mil veces menor a la de los materiales líquidos y sólidos.

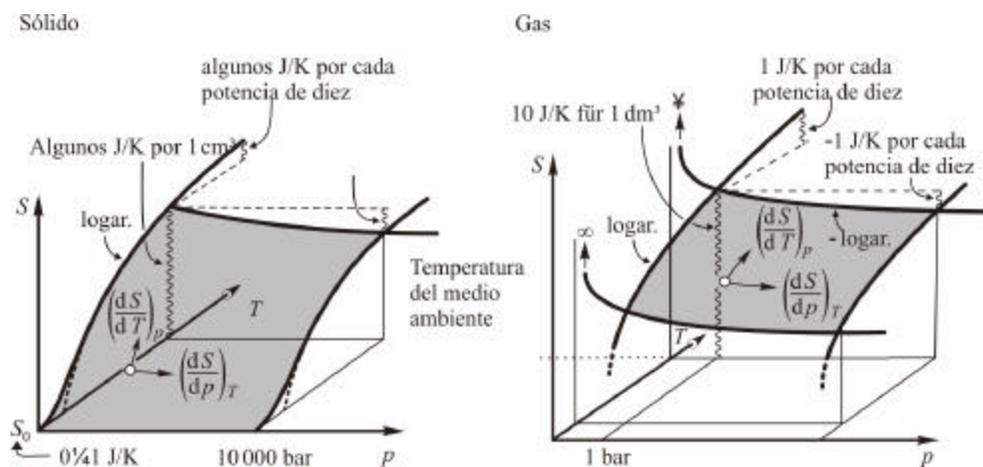


Figura 39

La superficie $S(p, T)$ no se puede dibujar para $T = 0$ debido a la inevitable condensación, ni tampoco la podemos prolongar hasta $p=0$ debido a que allí S tiende a infinito $S \rightarrow \infty$. El incremento es sin embargo muy lento, aproximadamente de 1J/K para una reducción en la presión de una potencia de diez, cuando se parte de un dm^3 de un gas sometido a condiciones normales. La pendiente en la dirección T es igualmente logarítmica pero más inclinada, a saber, algunos J/K por cada potencia de diez.

Como un cuerpo absolutamente frío no contiene entropía (o no puede ceder entropía) y en consecuencia el valor de S no se verá influenciado por otras magnitudes, entonces todas las derivadas de S para T fijo serán cero. Debido a la simetría del acoplamiento, desaparecen también los coeficientes no adiabáticos de la temperatura $(dh/dT)_{\neq \dots}$ de todas las magnitudes principales no térmicas h . Entonces, si h' es la magnitud adjunta de h se obtiene mediante aplicación de la regla de volcado:

$$\left| (dh/dT)_{\neq \dots} \right| = \left| (dS/dh')_{T \dots} \right| = 0.$$

Como S no debe estar incluida en la primera expresión, T es allí no apareada y aparece por lo tanto en el subíndice del segundo coeficiente diferencial. En nuestro sistema en consideración es válido por ejemplo para la dilatación térmica, como se reconoce del comportamiento horizontal que se muestra en la figura 38:

$$\left(\frac{dV}{dT} \right)_p = - \left(\frac{dS}{dp} \right)_T = 0.$$

Ya que la temperatura es igual a cero, cuando se ha cedido toda la entropía (haciendo caso omiso de las inclusiones), todas las derivadas $\left| (dh/dS)_{T \dots} \right|$ desaparecen, lo cual se puede demostrar inmediatamente mediante aplicación de la regla de volcado. Dicho en pocas palabras, en el cero absoluto desaparece el acoplamiento entre las propiedades térmicas con las restantes propiedades.

3.4.4 Compresibilidad, coeficiente de dilatación, calor específico

Cuando se da la entropía y el volumen en el punto (p, T) , los valores en la vecindad de este punto, también se pueden calcular aproximadamente si se conocen en este punto las pendientes de las superficies en la dirección de los ejes p y T . Estas son $(dV/dp)_T$, $(dV/dT)_p$ así como $(dS/dp)_T$ y $(dS/dT)_p$. El primer coeficiente mide la compresibilidad del sistema, el segundo mide la dilatación térmica, el tercero la pérdida de entropía por incremento de la presión y el cuarto es su capacidad entrópica $\overset{\circ}{C}_p$, la cual de

manera breve llamaremos $\overset{\circ}{C}$. Para cuerpos homogéneos, en general estos datos se pueden hallar a menudo en la literatura. Allí no se encuentran, en la mayoría de los casos, las medidas directas sino factores derivados de ellos, los cuales se seleccionan de tal manera que no dependan de las dimensiones del cuerpo. Entre ellos están la compresibilidad χ , el

factor de dilatación volumétrico γ , el calor específico c el cual designaremos como “capacidad específica de trabajo térmico”, el coeficiente de tensión \mathbf{b} , etc...

$$\mathbf{c} = -\frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dp} \right)_T, \quad \mathbf{g} = \frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dT} \right)_p, \quad c = \frac{T}{rV} \left(\frac{dS}{dT} \right)_p, \quad \mathbf{b} = \frac{1}{p} \left(\frac{dp}{dT} \right)_V \dots$$

(r = densidad). Lamentablemente aquí no se procede de manera uniforme, sino se relacionan las propiedades, a veces al volumen momentáneo V , otras veces al volumen inicial fijo V_0 (en general para γ), a la masa rV o a otras propiedades. Sería lógico en relación con \mathbf{c} y \mathbf{g} utilizar en vez de c la capacidad entrópica por unidad de volumen $V^{-1} (dS/dT)_p$ la cual llamaremos “ ϵ ” y para \mathbf{b} tachar el prefactor p^{-1} como sucede en algunas ocasiones debido a que $(dP/dT)_V$ ya es independiente de las propiedades del cuerpo. Cuando en la ecuación de definición para \mathbf{g} aplicamos la regla de volcado a la derivada, teniendo en cuenta que $-p$ corresponde a V , se tiene:

$$\mathbf{g} = -\frac{1}{V} \left(\frac{dS}{dp} \right)_T.$$

Esto significa que \mathbf{g} no solo describe el incremento del volumen de un cuerpo que es calentado, sino que simultáneamente describe la cantidad de entropía entregada por unidad de volumen cuando es sometido a una compresión.

Los tres términos mencionados \mathbf{c} , \mathbf{g} y c son suficientes para calcular todas las primeras derivadas formadas a partir de las posibles magnitudes principales, así como de los coeficientes construidos a partir de estas. Cuando por ejemplo, recortamos \mathbf{b} respecto a p , T se obtiene:

$$\mathbf{b} = \frac{1}{p} \left(\frac{dp}{dT} \right)_V = -\frac{1}{p} \left(\frac{dV}{dT} \right)_p \bigg/ \left(\frac{dV}{dp} \right)_T = \frac{\mathbf{g}}{p\mathbf{c}}.$$

El calor específico a volumen constante $c_V = Tr^{-1}V^{-1} \cdot (dS/dT)_V$ debe ser menor al usual a presión constante $c_p = c$, ya que la absorción de entropía se dificulta en el caso de que se impida el cambio de volumen asociado con ella, ya se sea el cambio positivo o negativo. Con el fin de calcular la diferencia respecto a c , la cual aquí veremos como medida relativa para la intensidad de la retroacción mecánica al comportamiento térmico, recortamos $(c - c_V)/c$ respecto a p , T en donde excepcionalmente no aplicaremos la regla de volcado a las derivadas:

$$\begin{aligned} \frac{c - c_V}{c} &= \frac{(dS/dT)_p - (dS/dT)_V}{(dS/dT)_p} = \frac{-(dS/dp)_T \cdot (dp/dT)_V}{(dS/dT)_p} = \\ &= \frac{-(dS/dp)_T \cdot (dV/dT)_p}{-(dV/dp)_T \cdot (dS/dT)_p} = \frac{T\mathbf{g}^2}{c\mathbf{r}c} \end{aligned}$$

Se llega a la misma expresión cuando la compresibilidad del cuerpo, con y sin intercambio de entropía (descritas usualmente por la compresibilidad isotérmica y adiabática, $c_T = c$ y $c_S = -V^{-1}(dV/dT)_S$ respectivamente) se compara de manera análoga, la retroacción térmica con las propiedades mecánicas:

$$\frac{c - c_V}{c} = \frac{c - c_S}{c} = \frac{g^2}{ce} \leq 1.$$

Con el objeto de simplificar la fórmula final, aquí hemos colocado en lugar de c la densidad de capacidad entrópica “ e ” la cual se ajusta mejor a χ y γ . El resultado no es solamente válido para c y c , sino también para magnitudes originales tal como la capacidad entrópica $(dS/dT)_c$ y las compresibilidades $-(dV/dp)_c$. Como ninguna cantidad principal puede ser negativa cuando el comportamiento deba ser estable, entonces $g^2/e \cdot c$ no puede ser mayor que 1. De la penúltima ecuación leemos que la intensidad relativa de la retroacción está dada numéricamente por el cociente entre magnitudes colaterales y principales “familiares” (formadas con las mismas variables independientes) lo cual siempre es válido.

En el caso de cuerpos sólidos se tiene para c a condiciones de medio ambiente aproximadamente $10^{-5} \dots 10^{-6}$ /bar, para g se tiene aproximadamente $10^{-4} \dots 10^{-5}$ /K y e está, como en el caso de los líquidos, cercana a 10^{-2} (J/K)/K por cm^3 de materia.

3.5 Otros sistemas

De la misma manera se pueden describir completamente, tanto cualitativa como cuantitativamente, otros procesos, tales como el efecto magnetocalórico, un cristal piezoeléctrico, la dilatación de una sección transversal de una barra mediante compresión, el doblamiento de una cinta bimetálica bajo calentamiento, la piroelectricidad etc. Esta lista contiene ejemplos que obviamente no tienen que ver con la termodinámica. Es entendible que la condición exigida para aplicarles nuestro modelo es solamente que los sistemas sean elásticos, lo cual se cumple para lo que se trata a continuación, aunque no se demuestra para cada caso. Como la forma de razonamiento y de cálculo es la misma, es suficiente que nos conformemos con los postulados y con el cálculo de algunos ejemplos.

3.5.1 Pila galvánica

En un acumulador (figura 40) se almacena trabajo eléctrico mientras se carga. El trabajo, cuando una carga dQ fluye contra la tensión aplicada en los bornes, se expresa como,

$$dW = U \cdot dQ.$$

Este trabajo, con algunos cuidados se puede recuperar sin mayores pérdidas. Adicionalmente se puede ganar y perder trabajo térmico $dW'=T \cdot dS$ a medida que la celda se calienta o se enfría, así que la energía total aumenta en:

$$dE = UdQ + TdS .$$

Como U por regla general es dependiente de la temperatura, se influyen mutuamente el estado de carga y el de calentamiento. De tal manera que Q y S se pueden ver como acoplados.

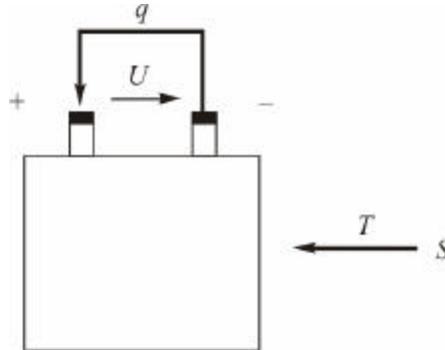


Figura 40

Si una celda que trabaja sin pérdidas, se calienta al cargarla, es decir entrega entropía al medio ambiente, (acoplamiento en sentido contrario de Q y S), la tensión eléctrica entre los bornes aumenta con el incremento de la temperatura externa, pues con ello el transporte de entropía e indirectamente el de carga se dificultan. Mediante aplicación de la regla de volcado obtenemos de manera cuantitativa los coeficientes de temperatura \mathbf{b} como:

$$\mathbf{b} = \left(\frac{dU}{dT} \right)_Q = - \left(\frac{dS}{dQ} \right)_T$$

En el caso de un acumulador de plomo, \mathbf{b} tiene, para una tensión de 2 V, un valor pequeño de 0.2 mV/K, lo cual a una temperatura constante corresponde a una pérdida de entropía de $2 \cdot 10^{-4}$ (J/K)/C. Un acumulador por ejemplo con una capacidad de carga de $50 \text{ A} \cdot \text{h} = 18 \text{ 000 C}$ (Batería de inicio) debe según esto reducir durante todo el proceso de carga, su contenido de entropía en, aproximadamente, 35 J/K, cantidad suficiente para fundir 35 cm^3 de hielo.

3.5.2 Piezoelectricidad y piroelectricidad

Cuando se comprime o dilata un cuerpo piezoeléctrico, por ejemplo un cristal de cuarzo o un cristal de turmalina, determinadas superficies se cargan. Este comportamiento electromecánico se puede utilizar de muchas maneras. Consideremos por ejemplo un condensador con dieléctrico piezoeléctrico, orientado apropiadamente, entonces mediante compresión a través de una fuerza F se observa una tensión en los bornes o en caso de que

estos estén en corto, se observa un pulso de corriente Q . Si adicionalmente, se desplazan cargas de una placa a la otra por aplicación de una tensión externa U , aumentando de esta manera Q , la distancia l entre las placas tiende a disminuir. Mediante descarga y “relajación” todas las cargas regresan a su sitio inicial. Con la ayuda de una tensión alterna se pueden producir en el cuerpo cambios de longitud periódicos. Tales osciladores excitados eléctricamente se utilizan entre otras aplicaciones como generadores de ultrasonido o para regular un reloj (reloj de cuarzo).

Con el fin de escribir la ecuación principal, tenemos en cuenta que además del trabajo eléctrico y mecánico, también se puede realizar trabajo térmico (Figura 41):

$$dE = UdQ + (-F)dl + TdS$$

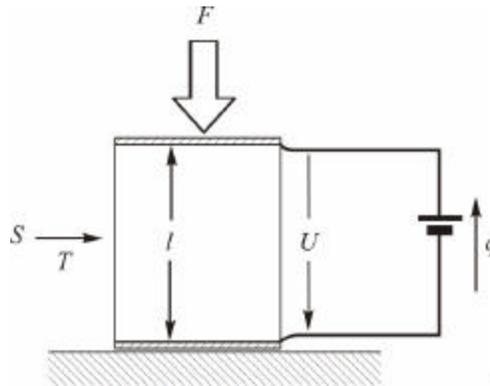


Fig. 41

También Q y S pueden estar acoplados. De acuerdo al sentido del acoplamiento, el condensador se carga mediante calentamiento en una u otra dirección (piezoelectricidad).

Como ejemplo numérico tomaremos un cubo de 1 cm^3 de BaTiO_3 sinterizado, el cual se vuelve piezoeléctrico después de ser polarizado en un campo eléctrico a alta temperatura. Las “placas del condensador” se construyen mediante metalización de dos superficies opuestas perpendiculares a la dirección de la polarización. Como el sistema es “ternario”, $n=3$, se requieren para su descripción completa $(n+1)n/2 = 6$ coeficientes independientes. Además de elegir el modulo de elasticidad (10^{11} N/m^2), el coeficiente de dilatación ($10^{-5}/\text{K}$) y la densidad de capacidad entrópica ($10^4 \text{ J/K}^2 \cdot \text{m}^3$) se puede escoger la capacidad eléctrica, así como la constante de carga piroeléctrica o piezoeléctrica:

$$\left(\frac{dQ}{dU}\right)_{FT} = 10^{-10} \frac{\text{C}}{\text{V}}; \quad \left(\frac{dQ}{dF}\right)_{UT} = 10^{-10} \frac{\text{C}}{\text{N}}; \quad \left(\frac{dQ}{dT}\right)_{UF} = 10^{-9} \frac{\text{C}}{\text{K}}.$$

Si ejercemos una fuerte compresión ($F=1000 \text{ N}$) con una tenaza, sobre los extremos metalizados de una muestra, y lo hacemos lentamente, de tal manera que la entropía tenga tiempo de salir ($T = \text{constante}$), entonces aparece una tensión entre los electrodos abiertos ($Q=0$):

$$U = F \left(\frac{dU}{dF}\right)_{QT} = -F \left(\frac{dQ}{dF}\right)_{UT} / \left(\frac{dQ}{dU}\right)_{FT} = -1000 \text{ V},$$

la cual es suficiente para producir una chispa de descarga de medio milímetro de longitud. Una tensión alta, parecido al caso anterior, se obtiene cuando en lugar de utilizar la compresión se utiliza un calentamiento grande ($\Delta T = 100$ K):

$$U = \Delta T \left(\frac{dU}{dT} \right)_{QF} = \Delta T \left(\frac{dQ}{dT} \right)_{UF} / \left(\frac{dQ}{dU} \right)_{FT} = -1000 \text{ V.}$$

Si por el contrario se colocan -1000 V entre los electrodos, para un l y S fijos, se obtiene con un cálculo análogo, que la muestra se dilata con 100 N pero solo se calienta en $1,1 \cdot 10^{-3}$ K.

3.5.3 Efecto magnetocalórico

Si se calienta un pedazo de hierro en un campo magnético externo constante, se tiene que su momento magnético M ocasionado por el campo disminuye, y para valores alrededor de 1040 K (770°C) desaparece totalmente. En este caso S y M están acoplados. Efectivamente un cuerpo magnetizado se puede considerar como un sistema elástico, siempre y cuando no se presente una histéresis significativa. En el caso sencillo de una región magnetizada uniforme y paralela a un campo magnético homogéneo H , se tiene para la ecuación principal:

$$dE = (-p)dV + Hdm + TdS .$$

Para demostrar que realmente la magnetización requiere el trabajo $H \cdot dm$, consideramos una bobina delgada de n espiras y sin resistencia, con un núcleo material, sección eficaz A y longitud l , por la cual fluye una corriente I (Figura 42). El campo aproximadamente homogéneo en el interior de la bobina, de intensidad $H = n \cdot I / l$, genera una polarización magnética J y una densidad de flujo $B = \mu_0 H + J$. Por lo tanto el momento magnético total m del cuerpo es $m = V \cdot J$ y el flujo magnético a través de las n espiras es:

$$\mathcal{F} = nAB = \frac{n}{l}(V\mu_0 H + m)$$

Un cambio de flujo $d\mathcal{F}$ origina un pulso de tensión en los extremos de la bobina: $d\mathcal{F} = U \cdot dt$ ($t =$ tiempo) contra el cual la fuente de corriente realiza el trabajo:

$$dW = IUdt = \frac{nI}{l}(V\mu_0 dH + dm) = V\mu_0 H dH + H dm .$$

$V\mu_0 H \cdot dH$ es una cantidad de energía la cual corresponde a la bobina libre de materia, $m = 0$, y que sirve para la generación del campo. Solamente el segundo término $H \cdot dm$ representa el trabajo de magnetización del cuerpo, el cual se recupera sin pérdidas, siempre y cuando m siga en intensidad el incremento o reducción de la intensidad del campo sin que haya histéresis.

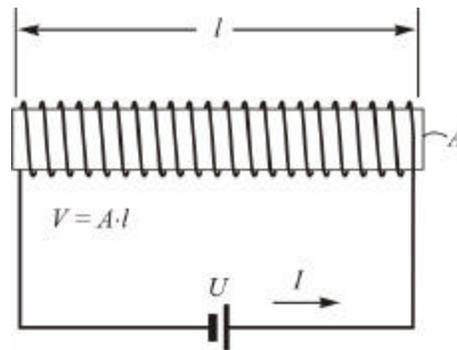


Figura 42

Para un material sólido paramagnético, por encima de la temperatura de Curie T_c se describe la susceptibilidad \mathbf{c} (volumétrica) y con ello $m = V \cdot J = V \cdot \mu_0 \mathbf{c} H$ mediante la ecuación de Curie Weiss (C = constante de Curie):

$$\mathbf{c} = \frac{C}{T - T_c}$$

a condición que la polarización magnética J , permanezca pequeña comparada con el valor de saturación J_∞ (del orden de 1 Wb/m^2), la cual se obtiene para intensidades de campo muy altas. Como m en este caso disminuye con el incremento de la temperatura, es decir, momento magnético y entropía están contra acoplados, entonces un incremento de m trae consigo un decremento de S . Para tal sistema, en el caso de que se conecte el campo, se expulsa una parte de su entropía (efecto magnetocalórico). Si después se realiza una desmagnetización adiabática, la temperatura desciende debido a que el cuerpo posee menor entropía a la inicial. Con este procedimiento se logra mediante pre enfriamiento con helio líquido, alcanzar temperaturas muy bajas (10^{-3} K y menores), lo cual no se puede lograr de otra manera.

Este efecto lo queremos cuantificar en el caso de una sal paramagnética (por ejemplo $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ o $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) en el campo producido por un electroimán fuerte:

$\mathbf{c}_{300\text{K}} \approx 10^{-3}$, $T_c \approx 0$ K, $H \approx 10^6$ A/m. Con $M = V \cdot \mu_0 \mathbf{c} H$ en donde $C = T \mathbf{c} \approx 0,3$ K se tiene:

$$\left(\frac{dS}{dH} \right)_{T_p} = \left(\frac{dM}{dT} \right)_{H_p} = -V \mu_0 H \frac{C}{T^2}.$$

El total de la cantidad de entropía absorbida durante el incremento del campo de 0 hasta H a p y T fijos se obtiene mediante integración, (ya que $(dS/dH)_{p,T}$ no se puede considerar ni aproximadamente como constante):

$$\Delta S = \int_0^H \left(\frac{dS}{dH} \right)_{T_p} dH = -V \mu_0 \frac{H^2}{2} \cdot \frac{C}{T^2} = -2 \cdot 10^{-6} \text{ J/K}.$$

El valor numérico es válido para un bloque de sal del tamaño de 1 cm^3 a temperatura del medio ambiente y corresponde (admitiendo una capacidad entrópica de $1/100 \text{ (J/K)/K}$) después de la desmagnetización adiabática, a una disminución muy pequeña de la temperatura alrededor de $2 \cdot 10^{-4} \text{ K}$. A partir de la fórmula indicada arriba se reconoce que este proceso de enfriamiento debido a $\Delta S \approx 1/T^2$ es a bajas temperaturas mucho más eficiente, siempre que la ley de *Curie* sea válida.

3.5.4 Bimetal

Una cinta bimetalica (Figura 43) se encorva mediante calentamiento. Doblamiento y ganancia de entropía están acoplados en el mismo sentido. Según esto, si la cinta se desdobla debe ceder entropía, o su temperatura promedio debe aumentar.

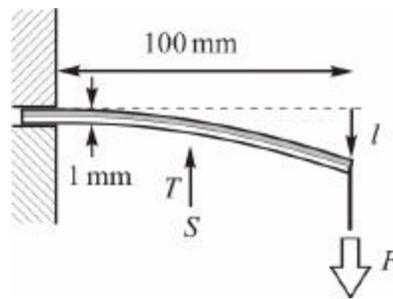


Fig. 43

Si F es la fuerza que actúa transversalmente sobre el extremo de la cinta, y l la desviación en la dirección de la fuerza, se tiene como ecuación principal:

$$dE = Fdl + TdS.$$

Para una cinta, hecha por un lado de invar (aleación de hierro con 36% de níquel) y por el otro lado de níquel o latón, de 100 mm de longitud, 10 mm ancho y 1 mm de espesor se tienen los siguientes valores numéricos:

$$\left(\frac{dl}{dF}\right)_T = \text{algunos } \frac{\text{mm}}{\text{N}}; \quad \left(\frac{dl}{dT}\right)_F = 10^{-1} \frac{\text{mm}}{\text{N}}; \quad \left(\frac{dS}{dT}\right)_F = 10^{-2} \frac{\text{J/K}}{\text{K}}.$$

Para calcular qué tanto en promedio se calienta la lámina durante el desdoblamiento, partimos del coeficiente $(dT/dl)_S$, lo recortamos con respecto a F , T y colocamos los valores numéricos, obteniéndose:

$$\left(\frac{dT}{dl}\right)_S = \frac{1}{\left(\frac{dl}{dT}\right)_S} = \frac{1}{\left(\frac{dl}{dT}\right)_F + \left(\frac{dl}{dF}\right)_T \cdot \left(\frac{dF}{dT}\right)_S} = \frac{\left(\frac{dl}{dT}\right)_F}{\left(\frac{dl}{dT}\right)_F^2 - \left(\frac{dl}{dF}\right)_T \cdot \left(\frac{dS}{dT}\right)_F} = \text{algunos } \frac{\text{K}}{\text{m}}.$$

Mientras de un lado, para obtener, sin aplicación de fuerza, una deflexión de 10 mm debemos calentar la cinta en 100K, el movimiento de retroceso adiabático origina en el mismo trayecto ($\Delta l = -10$ mm) solamente un cambio de temperatura $\Delta T = (dT/dl)_s \cdot \Delta l$ de algunas centésimas de grado.

3.6 Conceptos usuales

Con el fin de facilitar cálculos y afirmaciones, en la termodinámica se usan otros conceptos tales como energía interna, entalpía, trabajo útil, energía libre etc. Sin embargo la razón de su introducción tiene su origen en el desarrollo histórico, en el cual el trabajo térmico realizado en un cuerpo se consideró como una medida de lo que empíricamente se considera bajo suministro de calor. Como calor se designa una forma de transferencia y, bajo determinadas condiciones, como una forma de ser de la energía. Al calor se le confrontan otras “formas de energía”. Como a la entropía no se le pudo interpretar de manera empírica sino sólo de manera abstracta, como una magnitud auxiliar derivada del trabajo térmico, se prefirieron de manera justificada caminos de cálculo en los cuales este concepto no apareciera, o que se expresara posteriormente en los resultados finales mientras fuera posible mediante magnitudes energéticas. Aparece pues como el camino más corto y más correcto obtener las relaciones buscadas de manera directa, a partir de consideraciones energéticas. Hacia esta meta se encamina el aparato de la termodinámica por lo cual tiene más características de ser un estudio energético que térmico.

En nuestra representación, en donde la entropía aparece con más o menos propiedades conocidas, podemos sin menoscabo renunciar a muchas de estas herramientas de ayuda. Debido a la amplia difusión de la manera de pensar energéticamente se hace imprescindible el conocimiento de los conceptos importantes. Estos serán explicados a continuación, desde nuestro punto de vista.

3.6.1 Formas de energía

Cuando llevamos un cuerpo de un estado I a otro II –como ejemplo concreto pensemos en un alambre dilatado, un gas en un cilindro, un cristal piezoeléctrico- el trabajo total requerido W está dado por la diferencia del contenido de energía E entre los dos estados:

$$W = E_{II} - E_I.$$

En qué forma la energía entra, es decir cuánto lo hace como trabajo mecánico y cuánto lo hace como trabajo térmico, depende en general de los pasos intermedios por los que el cuerpo pasa de I a II. En el ejemplo que se muestra en la figura 44, el gas en la transición de I a II a lo largo de la línea continua se densifica fácilmente mientras el calentamiento tiene mayor dificultad. Esto es, el requerimiento de trabajo mecánico W' es pequeño comparado con el trabajo térmico W'' que es mayor. El caso contrario se da a lo largo del camino indicado por la línea discontinua. Si se permiten caminos cualesquiera (compare con la línea punteada), la proporción de las dos contribuciones de energía puede alcanzar

cualquier valor dado. Por esta razón no se puede hablar simplemente de que un cuerpo en el estado II por ejemplo, contiene una cantidad determinada en trabajo térmico más que en el estado I.

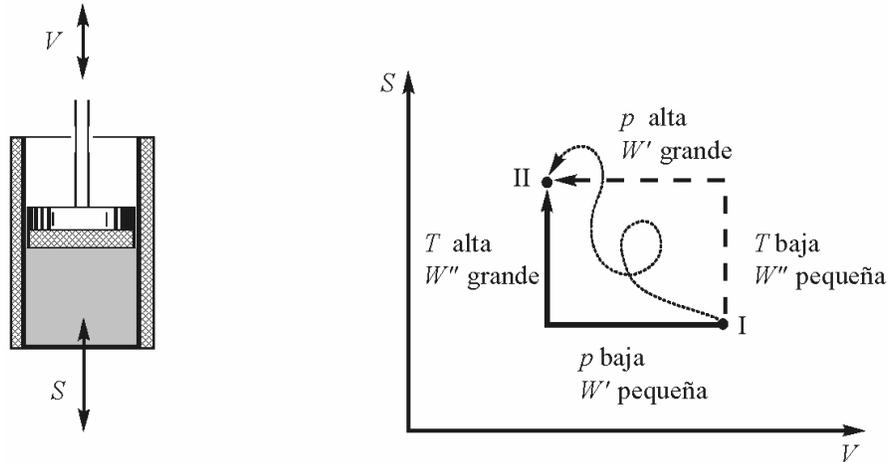


Fig. 44

La energía total no se puede en términos generales repartir en partes de energía mecánica, térmica, eléctrica etc. Ella representa más bien una reserva de energía de la cual continuamente sale energía en una forma mientras entra en otra. En tal caso se habla de que la energía se “transforma” de una forma en otra (forma de transferencia). Si, por ejemplo nuestro gas recorre de manera repetida un “proceso cíclico” en el cual a través del camino dado por la línea continua llega a II y sobre el camino de la línea discontinua llega de nuevo a I, entonces en cada ciclo absorbe en total trabajo térmico ($\sum W'' > 0$) y entrega trabajo mecánico ($\sum W' < 0$). Transformaciones de energía de esta clase, fueron estudiadas por primera vez por *S. Carnot* 1824, en procesos cíclicos reversibles en donde un cuerpo absorbe el calor a temperatura constante alta y lo entrega a temperatura constante baja o viceversa. Estos “procesos cíclicos de *Carnot*” se utilizaron a menudo para derivar relaciones termodinámicas.

Si en efecto en un sistema una coordenada de trabajo x no esta, de manera notable, acoplada con otras, ó solo se tiene una coordenada, de tal manera que la fuerza y sólo depende de x ,

entonces el trabajo correspondiente $W^* = \int_I^{II} y(x) dx$ tiene un valor bien determinado. En tal

caso se puede claramente hablar, si se quiere, de que el sistema realmente contiene la energía ganada en la forma W^* y se puede definir un almacenamiento de trabajo E^* , de tal manera que:

$$W^* = E_{II}^* - E_I^* .$$

Esta posibilidad se utiliza a menudo y es la razón por la cual podemos hablar de diferentes formas de ser de la energía y no solamente de formas de transferencia. Por ejemplo, en el caso de un cuerpo cuya masa la consideramos constante, el trabajo de levantamiento en el

campo gravitacional está determinado solamente por la altura alcanzada, y el trabajo de aceleración está determinado solo por el impulso, independientemente de que el cuerpo haya ganado o no adicionalmente energía por calentamiento o deformación. Por lo tanto en la mecánica se pueden considerar energía potencial y energía cinética por separado sin considerar los otros términos.

Por “energía interna” de un cuerpo o sistema se entiende aquella cantidad de la energía total E , que queda después de sustraer la energía cinética y potencial en campos externos y que en general no se puede descomponer:

$$E = U + E_{\text{cin}} + E_{\text{pot}}.$$

U describe la reserva total del trabajo debido al calentamiento, a la electricidad, magnetización, trabajo superficial etc. y representa al contrario de los otros términos de la energía E , la energía ligada a la estructura de la materia, a saber, ligada a la estructura interna o al movimiento interno del sistema.

En la termodinámica interesa fundamentalmente esta contribución de la energía. De acuerdo a lo anterior, muchos conceptos se derivan de U y no de E .

3.6.2 Calor y trabajo, Primera ley

Para el trabajo térmico, el cual en el lenguaje usual se llama calor y se designa con Q , también se define un almacenamiento independiente, siempre y cuando en un sistema se desprece en el balance de energía el acoplamiento de la entropía con otras coordenadas de trabajo. Si esto es válido para todas las partes ($i=1,2,3\dots$) de un dominio material (figura 45), como lo es de manera burda en cuerpos líquidos y sólidos bajo condiciones normales, entonces a cada una de esas partes se le asigna un determinado contenido de trabajo, a saber una cantidad de calor Q_i .

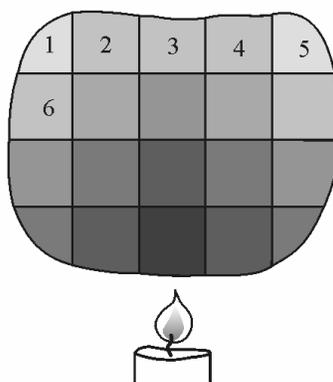


Fig. 45

En la figura 45 la magnitud de Q_i se representa por la intensidad del sombreado. Si disminuye Q_i en una parte y por lo tanto aumenta en otra, entonces este proceso se enuncia diciendo que el trabajo térmico, a saber el calor, “fluye” o pasa de un lado a otro. Cuando el

cuerpo es aislado térmicamente hacia fuera, el contenido total del calor $\sum Q_i$ no disminuye, sin embargo se puede aumentar por ejemplo mediante una resistencia eléctrica. Por consiguiente, el calor se puede visualizar como una cantidad, distribuida sobre un dominio, que se crea pero no se destruye. Como además un pedazo es más caliente mientras más calor “contenga” entonces bajo estas condiciones el trabajo térmico tiene las propiedades que nosotros al comienzo de nuestra representación le atribuimos intuitivamente al calor.

Esta propiedad es la razón por la cual se estableció y aun se conserva el nombre del calor para la magnitud Q . Esta designación lamentablemente origina también algunas dificultades conceptuales puesto que sugiere propiedades que Q sólo tiene bajo ciertas condiciones particulares las cuales burdamente son muy comunes, pero nunca se cumplen exactamente. En la termodinámica general en la cual justamente se estudia el acoplamiento de la entropía con otras coordenadas de trabajo, estas condiciones no están dadas, así que a la intuición conduce a menudo a errores y aparece un lenguaje abstracto como el más adecuado.

El trabajo térmico realizado en un cuerpo, a saber el calor Q suministrado se puede medir sin necesidad de saber nada de la entropía. Así por ejemplo para obtener la magnitud requerida para calentar un cuerpo en 1 grado – en baño de maría – es suficiente determinar la energía W_v utilizada por una resistencia eléctrica, la cual se calcula fácilmente a partir de la intensidad de corriente, tensión y tiempo de suministro (Figura 46 a la izquierda). Lo que la resistencia de la espira de calentamiento gana como trabajo eléctrico lo pierde como trabajo térmico. Colocando ahora un objeto caliente en el baño de maría se puede deducir, de manera inversa, la cantidad de calor cedida por el objeto al agua, a partir de observar el aumento en la temperatura (Figura 46 a la derecha). La mayoría de los “calorímetros” trabajan de acuerdo a este procedimiento o similares.

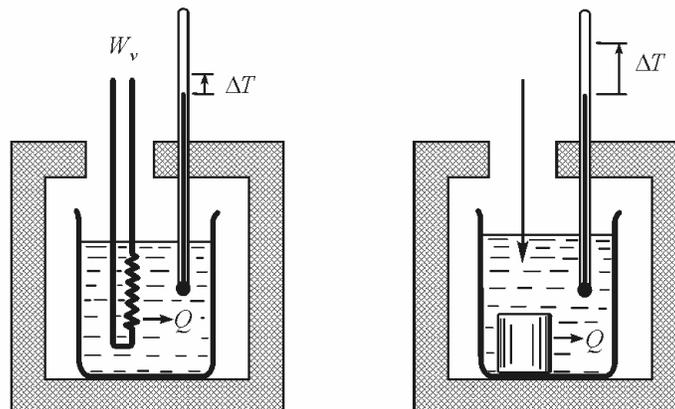


Fig. 46

La interpretación de Q como calor, es una circunstancia en la que la correspondiente coordenada de trabajo S no se puede interpretar intuitivamente. Pero el que Q misma sea directamente medible hace entendible el hecho de que esta magnitud no se interprete como trabajo, es decir como el producto de fuerza por desplazamiento, sino que a Q se le asigne un significado especial, en el cual ella como “calor” se ve confrontada a los “trabajos”. Así por ejemplo, se dice de manera textual que la energía interna de un cuerpo calentado y

deformado en la transición del estado I al estado II aumenta en la cantidad Q de calor a él suministrado y en el trabajo W' realizado sobre el cuerpo:

$$U_{II} - U_I = Q + W' \quad \text{a saber,} \quad dU = dQ + dW'.$$

Esta ecuación es la expresión matemática de la “Primera Ley de la termodinámica”, la cual representa una versión especial del teorema de conservación de la energía y establece fundamentalmente, que calor y trabajo se transforman entre sí, pero no se crean de la nada ni pueden ser destruidos.

3.6.3 Temperatura y entropía. Segunda Ley

Como Q es medible, el incremento del contenido de entropía de un objeto se calcula a partir del trabajo térmico empleado, cuando el objeto pasa del estado I al estado II. Lo anterior es válido en el caso en que no se produzca entropía en el interior y que la temperatura absoluta T del cuerpo sea conocido a lo largo de todo el camino:

$$dS = \frac{dQ_{rev}}{T} \quad \text{o} \quad S_{II} - S_I = \int_I^{II} \frac{dQ_{rev}}{T}.$$

La primera condición se satisface cuando todo el proceso sea reversible, es decir que no haya pérdidas de trabajo por rozamiento o algo similar, lo dicho se indicará con el subíndice “rev”. La segunda condición postula que T ya está definida. Definir T de manera estricta no es fácil en la representación usual. Nos podemos ayudar mediante la introducción de una medida provisional de la temperatura T^* . No es aconsejable utilizar mercurio o alcohol como sustancias para el termómetro, sino más bien un gas diluido, y tomar a T^* , a presión constante, proporcional al volumen (Figura 47). Si la diferencia entre el punto de congelamiento T_F^* y el punto de ebullición T_K^* del agua a presión normal está dado por 100 grados, entonces se colocará $T_{*}^* = 273$ grados.

Como se sabe Q , a saber, $\int_I^{II} dQ$ es dependiente del camino a lo largo del cual se llegue de I

a II, no hay razón para pensar que la expresión $\int_I^{II} dQ/T^*$ no lo sea. “El segundo teorema de la termodinámica” establece que existe una magnitud S^* la cual para un cuerpo macroscópico en cada estado tiene un valor determinado con la propiedad

$$S_{II}^* - S_I^* \geq \int_I^{II} \frac{dQ}{T^*}, \quad \text{a saber} \quad dS^* \geq \frac{dQ}{T^*}$$

en donde se tiene la igualdad para el caso en que la transición elegida de I a II sea reversible. El teorema establece de manera abstracta que tal magnitud existe y no dice nada sobre su significado empírico. A pesar de esto se pueden extraer conclusiones profundas.

Así como por ejemplo, $S_{II}^* - S_I^*$ coincide con la integral $\int_I^{II} \frac{dQ_{rev}}{T^*}$ independientemente del

camino. De otro lado, como la integral contiene solamente magnitudes medibles, entonces se puede calcular realmente S^* en cada estado II del cuerpo, cuando S^* se conoce o ha sido fijado de alguna manera en un estado I. Un cuerpo aislado térmicamente del medio para el cual siempre se tiene $dQ=0$ y por lo tanto $S_{II}^* - S_I^* \geq 0$ puede pasar o ser traído de un estado inicial I solamente en aquellos estados II para los cuales S_{II}^* no sea menor que S_I^* . Algunos procesos transcurren en el interior de tal cuerpo, tales como difusión, flujo de corriente, transformaciones químicas etc. por lo cual S^* puede aumentar pero nunca disminuye, y así sucesivamente.

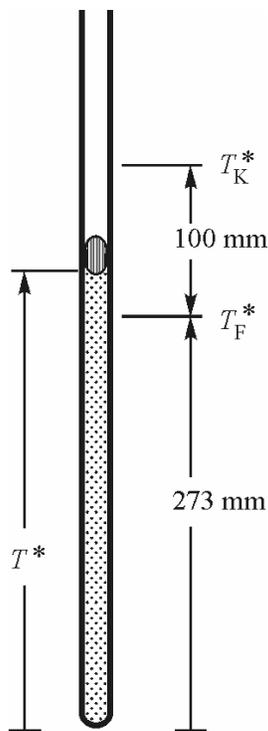


Fig. 47

Más adelante se verá, cuando examinemos las propiedades de gases diluidos (comparar con el numeral 4.7.2) que T^* y T se pueden igualar. En consecuencia coinciden también S^* y la magnitud que nos es bien familiar S , mediante una elección adecuada del punto 0. Por lo tanto se tiene que la formulación abstracta de la Segunda Ley y sus consecuencias, se pueden entender empíricamente de manera inmediata. Si se considera por ejemplo que, dQ/T representa la entropía suministrada al sistema desde afuera, y además que también se puede generar entropía internamente entonces se ve fácilmente la desigualdad $dS \geq dQ/T$.

3.6.4 Entalpía, funciones termodinámicas

En el caso de coordenadas de trabajo acopladas se pueden solamente, en general, averiguar por separado los trabajos realizados mediante una variación del estado. Lo anterior, siempre y cuando se sumen por separado todas las contribuciones de las partes, a lo largo del camino sobre las cuales el sistema pasa de un estado I a II. Esto es válido en especial para trabajo térmico. Como sin embargo Q se determina de manera fácil mediante calorimetría, y en general se imagina esta magnitud como calor, entonces es aconsejable buscar la

posibilidad de calcular a Q de manera sencilla y conectarla con otras variables, algo así como por ejemplo mediante determinadas magnitudes auxiliares U^* , las cuales por lo menos bajo condiciones adicionales toman el papel de contenido de calor

$$Q = U_{II}^* - U_I^* .$$

De hecho, dichas magnitudes se hallan de manera fácil y se denominan “funciones termodinámicas” o “entalpías” lo cual en griego es algo así como contenido térmico. El ejemplo más sencillo para ello es la energía total o la energía interna de sistemas que solo pueden intercambiar trabajo térmico con el medio. En este caso se tiene forzosamente

$$Q = E_{II} - E_I = U_{II} - U_I .$$

Un cilindro con pistón, lleno de gas se convierte en tal sistema, bajo la condición adicional de que el pistón esté fijo y por lo tanto no se realice ningún trabajo de volumen. También cuando la presión externa desaparece y el pistón se desplaza “ciegamente”, por ejemplo cuando se empuja hacia fuera de manera lenta, frenado por una fuerza de rozamiento entre el pistón y la pared del cilindro, sólo así el medio no percibe trabajo mecánico. Este sistema ya no es un sistema sin pérdida como los considerados hasta ahora. En el segundo caso el trabajo de volumen liberado por el gas durante la dilatación se gasta y se entrega como calor – en cierto modo sobre un camino adicional porque el camino regular está bloqueado. En este caso dQ esta formado por dos términos de origen diferente, el trabajo térmico necesario para el incremento de la entropía dS así como el trabajo térmico necesario para la entrega de la entropía producida dS_e :

$$dQ = TdS - TdS_e .$$

Yendo un paso más adelante, la ecuación $Q = \Delta U$ es aplicable aun en el caso en que tomemos sistemas como el de la figura 48 (izquierda), en donde no se conocen las coordenadas de trabajo ni las fuerzas motrices de los proceso internos, pero sabemos que el calor solo es intercambiable. Más tarde veremos que el proceso de movimiento del pistón contra fuerzas de rozamiento internas, corresponde a un cambio de la coordenada de trabajo x en el caso en que no se tenga fuerza externa, en donde el trabajo por entregar, se gasta y fluye como calor a través del camino adicional. Apagando la llama y llevando así el sistema al reposo ($x = \text{constante}$), entonces el sistema corresponde al cilindro con pistón fijo y se tiene de nuevo que $Q = \Delta U$.

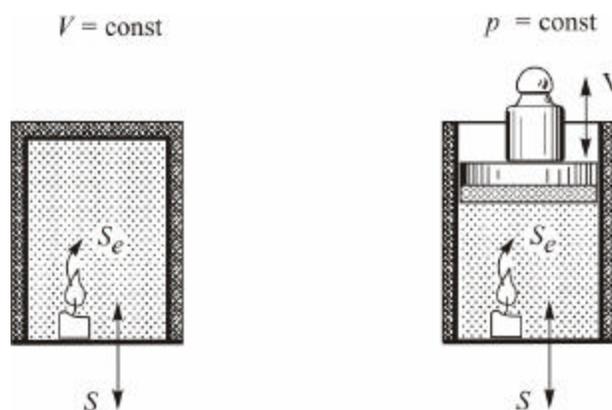


Fig. 48

El caso práctico más importante es aquel en el cual el cuerpo se puede expandir contra una presión fija –algo así como la presión atmosférica- pero que además del trabajo térmico no intercambie ninguna otra energía con el medio. En este caso la magnitud auxiliar

$$H \equiv U + pV$$

(en realidad $U - (-p)V$) corresponde al contenido de calor y se denomina simplemente entalpía. Observando que bajo estas condiciones sencillamente se tiene $\Delta U = W_{term} + W_{mec} = q - p \cdot \Delta V$ y que la relación $\Delta H = \Delta U + p \cdot \Delta V$ es válida, entonces se obtiene la ecuación:

$$Q = H_{II} - H_I.$$

Esta relación sigue siendo válida cuando en el interior, mediante rozamiento u otros procesos, se use y entregue energía en forma de calor, adicional al del trabajo térmico (se observa al lado derecho de la Figura 48, una pesa que no pertenece al sistema sino que visualiza la presión externa constante).

El anterior resultado se generaliza a sistemas de varias componentes. Cuando, a excepción de $x_1 = S$, todas las otras coordenadas de trabajo $x_2, x_3, x_4 \dots$ están fijas, se tiene por ejemplo a U como una función termodinámica. Si alguna de las fuerzas correspondientes $y_2, y_3, y_4 \dots$ digamos algo así como y_2 y y_4 se fijan en vez de las coordenadas (x_2 y x_4), entonces por ejemplo la magnitud

$$U^* = U - y_2 x_2 - y_4 x_4$$

adquiere este papel, ya que bajo estas condiciones de un lado se tiene

$$\Delta U = Q + y_2 \Delta x_2 + y_4 \Delta x_4$$

y del otro lado se tiene

$$\Delta U^* = \Delta \bar{U} - y_2 \Delta x_2 - y_4 \Delta x_4,$$

de tal manera que se cumple que $Q = \Delta U^*$. Esta ecuación también es válida al igual que en los casos ya estudiados, cuando por ejemplo eliminamos de repente la fuerza y_3 , y x_3 se deja desplazar de manera “ciega” contra una resistencia de rozamiento interna, con lo cual el trabajo entregado se emplea en la producción de entropía en el interior. Coordenadas “ciegas”, es decir aquellas que no tienen fuerza externa como x_3 se llaman a menudo “parámetros internos” y no se consideran como coordenadas de trabajo.

Vemos que se pueden dar funciones termodinámicas, de manera sencilla para numerosos casos. A cada conjunto de fuerzas $y_a, y_b, y_g \dots \neq T$ (T puede ser fija o variable) le definimos como “correspondiente” entalpía U^* la magnitud

$$\mathcal{Y}_{abg\dots} = U - y_a x_a - y_b x_b - y_g x_g - \dots .$$

Bajo la condición que $y_a, y_b \dots$ se mantengan fijas y además de calor, sólo se intercambie energía a través de las coordenadas correspondientes $x_a, x_b \dots$, se tiene que $\mathcal{Y}_{abg\dots}$ es una función termodinámica. (además de estas, existen muchas otras tales como

$U^* = \mathcal{Y}_{abg\dots} + f(y_a, y_b, \dots)$, en donde f es una función arbitraria). Cuando explícitamente no se acuerde algo diferente, consideramos en este marco, como variables independientes de $\mathcal{Y}_{abg\dots}$: T , a las fuerzas indicadas en el subíndice y a las coordenadas de trabajo $x_m, x_u \dots$ que no pertenecen a las fuerzas antes mencionadas ni a T :

$$\mathcal{Y}_{abg\dots} = f(T, y_a, y_b, y_g \dots x_m x_u \dots).$$

Esta ecuación especializada a la forma $U = f(T, V)$ o $H = f(T, p)$ para un cuerpo compresible y calentable ($dU = TdS - pdV$) se conoce a menudo como la “ecuación calórica de estado” la cual se contrapone a la llamada “ecuación térmica de estado” del cuerpo dada por $p = f(T, V)$, esto es, $V = f(T, p)$. Hemos considerado a $V(p, T)$ y $S(p, T)$ en igualdad de condiciones, por las mismas razones por las cuales lo hicimos en el numeral 3.4, guiados por concepciones diferentes del calor. Las capacidades calóricas más importantes se pueden ver como coeficientes de temperatura, de entalpías seleccionadas convenientemente. En el caso considerado se tiene por ejemplo que debido a $(dU)_V = (dQ)_V$ y a $(dH)_p = (dQ)_p$

$$\left(\frac{dU}{dT} \right)_V = \frac{(dQ)_V}{(dT)_V} = C_V, \quad \left(\frac{dH}{dT} \right)_p = \frac{(dQ)_p}{(dT)_p} = C_p.$$

Como la entropía se considera abstracta y no medible directamente, es entendible que se prefiera la representación especial $C_a = T(dS/dT)_a$ la cual es válida bajo condiciones adicionales arbitrarias a .

3.6.5 Trabajo útil maximal

Cuando un sistema está en equilibrio todas las fuerzas se compensan de manera recíproca, y por lo tanto, también lo harán todos los trabajos que se realizan mediante pequeños desplazamientos. En este caso se carece de un impulso que genere una variación voluntaria. En no equilibrio se tiene una fuerza residual la cual también puede producir un proceso contra una resistencia. En el caso de un desplazamiento pequeño en la dirección deseada se realiza más trabajo por un lado al que por otro lado se gana, es decir se libera energía. El valor de la diferencia la llamamos “trabajo libre” W_f , es decir se considera como entregado, esto es negativo. Ese trabajo libre se usa en la producción de entropía contra fuerzas de rozamiento, siempre y cuando no consideremos almacenamiento como energía cinética; y es absorbido por el sistema conjuntamente con la entropía que se genera. A menudo también se cede al medio como trabajo térmico. En el balance de energía del sistema, en el primer caso W_f se compensa y en el segundo se manifiesta mediante un término menor Q (“más negativo”). Como bajo ciertas condiciones es posible calcular la energía liberada para un desplazamiento dado, sin necesidad de conocer las fuerzas en detalle, se puede de esta manera proceder al contrario encontrando las fuerzas que dan origen a un proceso y predecir si el proceso se puede realizar o no.

Si se logra mediante una intervención artificial sobre el sistema, por ejemplo mediante una fuerza externa adicional, compensar las fuerzas restantes, entonces el proceso en curso puede llevarse al reposo e inclusive obligarse a invertirse, en donde naturalmente la energía que queda libre es W_f . En tal proceso debe ser aportada esta energía y por lo tanto es

positiva. Mediante este proceso el trabajo libre, el cual se perdería, puede ser utilizado de manera total o parcial para otros fines. De cómo en este caso su valor finalmente se divide en trabajo útil y trabajo perdido depende de la habilidad del experimentador. Esta cantidad representa el máximo valor de energía utilizable, lo que hace que $|W_f|$ se conozca usualmente con el nombre de “trabajo utilizable máximo”. Un ejemplo conocido son las celdas galvánicas en las cuales la energía que se libera mediante una transformación química, se utiliza para “la producción de corriente” mediante un dispositivo adecuado de electrodos, tabiques etc. El trabajo eléctrico ganado puede ser utilizado de manera libre, para levantar un peso, para producir luz o entropía o para activar una electrólisis etc.

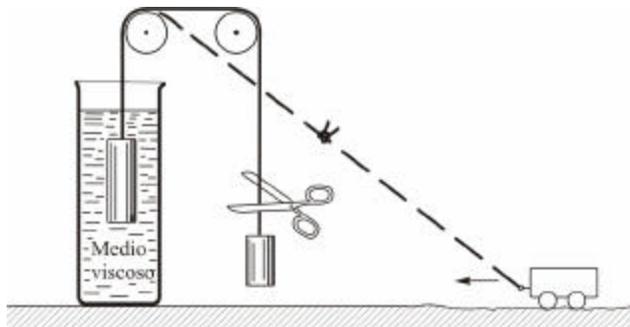


Fig. 49

Mediante un ejemplo mecánico (Fig. 49) se pueden hacer más entendibles las relaciones anteriormente descritas: La fuerza gravitacional ejercida sobre el bloque se mantiene en equilibrio mediante un contrapeso y una fuerza de levantamiento. La suma de las fuerzas es cero, el sistema permanece en reposo. Si se perturba el equilibrio mediante eliminación de una fuerza (la cuerda se corta) entonces las fuerzas restantes no se compensan del todo, el sistema puede realizar trabajo. Este trabajo no se almacena, sino que debido a las fuerzas de rozamiento en el líquido, se agota bajo producción de entropía. Mediante un artificio podemos utilizar el trabajo para otros fines (remolcar el carro, activar un generador etc.), o restablecer el equilibrio (no cortar la cuerda) o aun más, invertir el proceso que solo se realiza en una dirección (halar la cuerda) en donde debemos suministrar de nuevo la energía entregada.

3.6.6. Energía libre, Potenciales termodinámicos

Se puede de entrada, para un cuerpo o sistema definir qué contribución del contenido de energía se puede usar de manera libre y cual no se puede usar?

Se puede también hablar de una determinada reserva E^* de trabajo libre a partir de la cual bajo ciertas condiciones la energía sea entregada como trabajo perdido o trabajo útil:

$$W_f = E_{II}^* - E_I^* ?$$

Se demuestra que en términos generales esto no es posible, sino que para el mismo cuerpo depende mucho de las circunstancias, qué parte de la energía total se considera como “libre” y qué parte no lo es. Por lo tanto no existe una reserva de trabajo E^* independiente, pero bajo ciertas condiciones adicionales existen magnitudes auxiliares F^* las cuales juegan el mismo papel. Referente a esto observemos el siguiente ejemplo: Cuando se deja

caer una piedra de masa m desde una altura h respecto a una base (Fig. 50) entonces la reserva E^* de trabajo inicialmente existente debería corresponder a la energía potencial $E = mgh$:

$$E^* = E ,$$

ya que es este valor, del que se dispone para la producción de entropía. Cuando por el contrario dejamos caer la misma piedra desde la misma altura pero ahora en una columna de agua, E^* disminuiría en la cantidad de trabajo realizado $F_A \cdot h$, el cual es el trabajo que se debe realizar obligatoriamente contra la fuerza de levantamiento F_A :

$$E^* = E - F_A h .$$

De todos modos se puede considerar bajo las respectivas condiciones a $F^* = E$, a saber $= E - F_A h$ como magnitudes auxiliares para los fines requeridos.

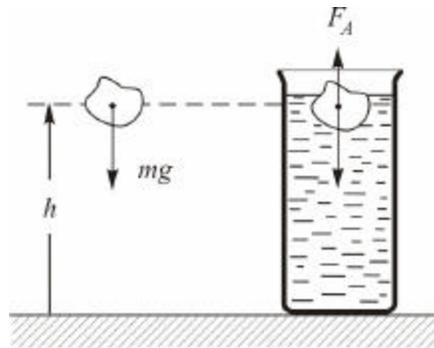


Fig. 50

La misma dificultad se presenta cuando se pretende descomponer la energía interna de un cuerpo o sistema. Puede el sistema entregar solamente trabajo libre al medio, esto es en el caso normal, solamente la energía gastada en un proceso interno, entonces se tiene

$$W_f = U_{II} - U_I \text{ a saber, } F^* = U .$$

Este caso se da cuando S se mantiene constante – S_e siempre se puede entregar – y cualquier otro intercambio de trabajo se prohíbe. Ahora U crece generalmente a partir de una inversión obligada del cambio de estado $II \rightarrow I$, el cual de lo contrario se realiza de manera voluntaria (arbitraria) permitiendo recuperar nuevamente el trabajo W_f y el debido al desplazamiento de las coordenadas de trabajo, es decir el trabajo suministrado W :

$$U_{II} - U_I = W_f + W$$

-Como ejemplo empírico pensamos en algo así como las presiones que se igualan, o la generación de una diferencia de presiones entre dos recipientes conteniendo gas (Fig. 51). – En caso de que el sistema intercambie entropía con el medio, inevitablemente intercambia también trabajo térmico.

Bajo la condición limitante de que la temperatura T se mantenga fija y además de que a excepción de S (y W_f) no exista otro camino para que la energía sea transferida al exterior, entonces podemos tomar a $W = T \cdot \Delta S$. $\Delta S = S_{II} - S_I$ describe la entropía suministrada desde afuera contra T . Con el objeto de determinar correctamente a W_f debemos construir

los procesos de tal manera que no tengamos pérdidas de trabajo, es decir que no se produzca entropía. Con lo anterior se obtiene

$$W_f = \Delta U - T \cdot \Delta S = \Delta(U - TS) \text{ a saber } F^* = U - T \cdot S .$$

En este caso especial, el trabajo libre proveniente del proceso no se determina a partir del cambio de U sino de una nueva magnitud F , cuyo cambio se debe a un proceso interno, así:

$$F = U - T \cdot S ; \quad W_f = F_{II} - F_I .$$

Magnitudes auxiliares de este tipo –de acuerdo a condiciones adicionales pueden ser otras – se llaman en la termodinámica “energías libres” o se denominan también “potenciales termodinámicos” (más exactamente: Energías potenciales termodinámicas) debido a que ellas en algunas propiedades se parecen a la energía potencial de la mecánica, como se verá en el próximo aparte. La magnitud F que fue introducida por *H. v. Helmholtz* se llama “energía libre de *Helmholtz*” o se conoce más usualmente como “energía libre”.

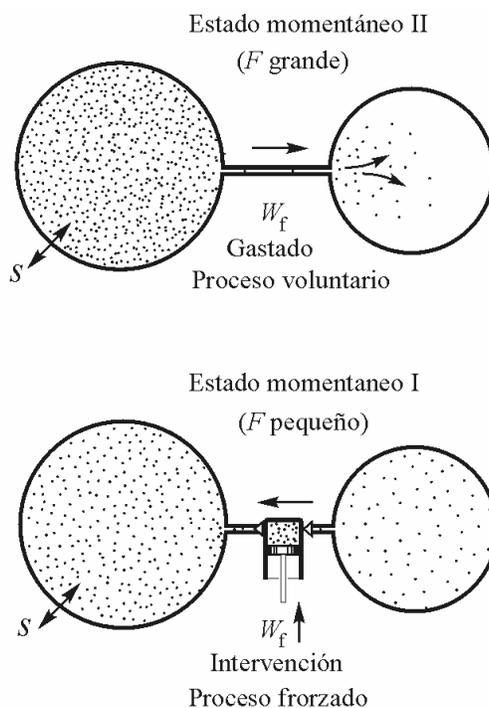


Figura 51

En el caso práctico más importante como es el de la dilatación de un cuerpo que adicionalmente es sometido a una presión externa p - algo así como la presión atmosférica – se tiene: $W = T \cdot \Delta S + (-p) \cdot \Delta V$ y

$$W_f = \Delta U - T\Delta S - (-p)\Delta V = \Delta(U - TS - (-p)V) \text{ a saber } F^* = U - TS - (-p)V .$$

En este caso la magnitud G introducida por *Gibbs*, la cual se llama “energía libre de *Gibbs*“, “entalpía libre” o usualmente “potencial termodinámico” toma el papel de F :

$$G \equiv U - TS + pV , \quad W_f = G_{II} - G_I .$$

Si en este caso se mantiene constante a S en vez de T , de tal manera que $W = (-p)\Delta V$ sea válido, entonces se tiene, $F^* = U - (-p)V \equiv H$. La magnitud H , la cual conocimos anteriormente como entalpía, aquí se nos presenta como potencial termodinámico.

Igual al caso de las funciones termodinámicas este resultado lo podemos generalizar de inmediato. Cuando para un sistema de varias coordenadas se fijan todas las coordenadas de trabajo x_i o sus fuerzas externas correspondientes y_i desaparecen, de tal manera que a excepción de W_f (como pérdida de calor) no se intercambie ninguna energía con el medio, entonces U es el potencial termodinámico. Si por el contrario alguna de las fuerzas por ejemplo y_2 y y_4 se mantienen fijas en vez de las correspondientes coordenadas (x_2 y x_4) entonces la magnitud

$$F^* = U - y_2x_2 - y_4x_4$$

toma este papel. Aquí se tiene:

$$W = y_2\Delta x_2 + y_4\Delta x_4 \text{ a saber } W_f = \Delta U - y_2\Delta x_2 - y_4\Delta x_4,$$

de tal manera que efectivamente sea válido que $W_f = \Delta F^*$.

Potenciales termodinámicos se pueden dar en muchos casos especiales. Para cada conjunto de fuerzas que se mantienen constantes y_a, y_b, y_g, \dots (al contrario de la funciones termodinámicas, aquí se admite T) definimos como energía libre “correspondiente” F^* a las magnitudes $\Psi_{abg\dots}$ la cual está definida, igual que antes, a partir de las entalpías (comparar con el numeral 3.6.4) y aquí difieren en que se presenta como funciones de las y y de las coordenadas de trabajo que no correspondan a estas y : $x_m, x_u\dots$

$$\Psi_{abg\dots} = g(y_a, y_b, y_g, \dots, x_m, x_u, \dots),$$

debido a que Ψ simultáneamente se convierte en función característica (comparar con el numeral 3.7.1). La propiedad de ser potencial termodinámico en el sentido arriba definido no está sin embargo ligado a la selección de las variables independientes.

3.6.7 Condiciones de equilibrio

Ya que solo son posibles procesos que sin influencia externa liberan energía, entonces una cantidad almacenada F^* disminuye siempre en trabajo libre para cualquier cambio arbitrario, por ejemplo en F en el caso de que para el cuerpo o sistema de cuerpos T sea constante y a excepción del camino sobre S todos los demás caminos de energía sean prohibidos. Un proceso interno sin impedimentos solo llega al estado de reposo cuando el sistema alcance un estado cero para el cual en su inmediata vecindad no exista ningún estado con energía libre más pequeña. Esto es cuando F , en función de algunos parámetros z , con los cuales designamos el estado del sistema, tenga allí un mínimo (relativo). En la figura 52 en la parte superior la cual se refiere al ejemplo con el gas (Fig. 51) se ha escogido como parámetro la cantidad de gas en el recipiente de la derecha. Como contraparte mecánica en la parte inferior se representa el movimiento de una esfera en una hondonada llena de agua en donde la energía potencial $mgh - F_A h$ se presenta como energía libre F^* .

Al igual que en el caso mecánico la derivada $-dF^*/dz$ describe la fuerza sobre la esfera en la dirección z , $-dF/dz$ puede verse como la fuerza generadora responsable del proceso interno considerado. En tanto que las fuerzas generadoras del proceso interno no se compensan externamente, la condición de equilibrio se da y se llega al reposo cuando las fuerzas desaparecen, lo que equivale a la exigencia mencionada anteriormente de que el sistema debe alcanzar el mínimo de la curva del “potencial”. De igual manera z se interpreta como coordenada de trabajo y dF/dz así como dF^*/dz como la fuerza contra la cual el sistema realiza trabajo. Cuando se logra mediante un artificio externo cambiar a z sin pérdida de energía (“sin rozamiento”) con lo cual $dW_f = (dF/dz)dz$ a saber $= (dF^*/dz) dz$ describe justamente la energía adquirida para un desplazamiento en dz sobre este camino adicional.

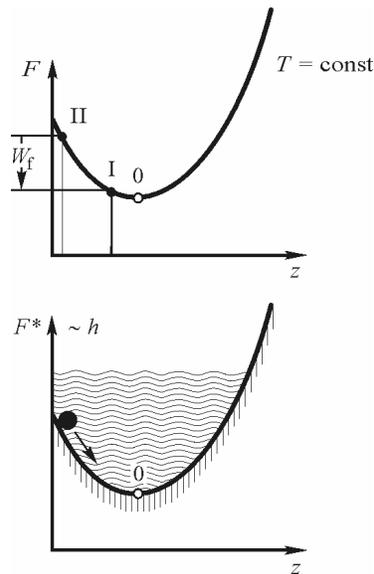


Fig. 52

Si requerimos más parámetros z_i para caracterizar al sistema (¡siempre se postula $T = \text{constante}$, y a excepción de S no hay más intercambios de energía!) entonces en el estado final las fuerzas $-(dF/dz)_{z_i}$ desaparecen en todas las direcciones z_i . La condición para que el sistema en el punto (z_1, z_2, \dots) se encuentre en equilibrio, conforme a lo anterior es que se tenga

$$\left(\frac{dF}{dz_i} \right)_{z_i} = 0 \quad (i = 1, 2, \dots).$$

Debido a $dF = (dF/dz_1)_{z_1} dz_1 + (dF/dz_2)_{z_2} dz_2 + \dots$ le podemos dar de manera formal a la “condición de equilibrio” una forma sencilla para lo cual no se requiere mencionar el parámetro z_i :

$$dF = 0 \quad (T = \text{constante sin ningún intercambio de energía exceptuando al que se da sobre } S).$$

Bajo otras condiciones adicionales se presentan en vez de F otros potenciales termodinámicos, sin que para esto haya que cambiar nada. Como a menudo interesa el

comportamiento de un sistema aislado a presión y temperatura constantes a menudo se tiene para la condición de equilibrio

$dG = 0$ ($p, T = \text{constante}$, no hay intercambio de energía a excepción del que se da sobre S, V).

La condición antes señalada se utiliza principalmente en la termodinámica química. Las condiciones de equilibrio discutidas presentan la posibilidad del estudio de los estados de equilibrio de un sistema a partir del balance de energía, como aparece deseable a partir de consideraciones energéticas.

3.7 Los métodos de cálculo usuales

Los cálculos utilizados en termodinámica se diferencian de los utilizados hasta ahora fundamentalmente en dos aspectos:

- En vez de transformar de inmediato los cocientes diferenciales, se consideran los diferenciales.
- En vez de la regla de volcado se consideran diferentes funciones características o procesos cíclicos adecuadamente seleccionados.

En primer lugar nos ocuparemos de los medios de ayuda nombrados en el literal b).

3.7.1 Funciones características, relaciones de Maxwell

En el numeral 3.1.2. se había mencionado que la energía con su dependencia en las coordenadas de trabajo $x_1, x_2 \dots x_n$. de un sistema libre de pérdidas, es una función característica, esto es que todas las propiedades que se describen mediante magnitudes principales son calculables siempre y cuando $E(x_1, x_2, \dots, x_n)$ sea conocida. En especial se obtienen las fuerzas faltantes F_i mediante derivación de E con respecto a x_i . Lo mismo es válido para U .

Esta propiedad de E o de U se pierde apenas se tomen otras variables independientes, por ejemplo, en vez de x_1 y x_3 se tomen las fuerzas correspondientes y_1 y y_3 . En este caso una de las magnitudes auxiliares ya conocidas toma este papel, es decir el Ψ_{13} , la que conocimos como energía libre para el caso $y_1 y_3 = \text{const}$. Tomando su diferencial debido a la ecuación de definición $\Psi_{13} = U - y_1 x_1 - y_3 x_3$

$$d\Psi_{13} = dU - dy_1 \cdot x_1 - y_1 \cdot dx_1 - dy_3 \cdot x_3 - y_3 \cdot dx_3$$

y considerando la ecuación fundamental del sistema $dU = y_1 \cdot dx_1 + y_2 \cdot dx_2 \dots$ se obtiene como ecuación "fundamental" de la magnitud Ψ_{13} :

$$d\Psi_{13} = -x_1 dy_1 + y_2 dx_2 - x_3 dy_3 + y_4 dx_4 + \dots$$

Esta relación solo varía del diferencial de la energía, en que en los términos con subíndices 1 y 3 se han cambiado la x y la y de sitio así como su signo.

El diferencial de la función $\Psi_{13}(y_1, x_2, y_3, x_4, \dots)$ se escribe en términos generales como

$$d\Psi_{13} = \left(\frac{d\Psi_{13}}{dy_1} \right)_{\dots} dy_1 + \left(\frac{d\Psi_{13}}{dx_2} \right)_{\dots} dx_2 + \left(\frac{d\Psi_{13}}{dy_3} \right)_{\dots} dy_3 + \dots$$

Comparando los coeficientes correspondientes se nota que mediante derivación de $\Psi_{13}(y_1, x_2, y_3, x_4, \dots)$ respecto a una de las variables cualesquiera se obtienen las respectivas magnitudes principales con signo positivo o negativo. Por lo tanto las coordenadas de trabajo y fuerzas faltantes, así como otras expresiones formadas a partir de magnitudes principales cualesquiera se pueden calcular, siempre y cuando la función $\Psi_{13}(y_1, x_2, y_3, x_4, \dots, x_n)$ sea conocida. Esta última al igual que $U(x_1, \dots, x_n)$ es función característica del sistema considerado. Para otra elección de variables independientes z_1, \dots, z_n ($z_i = x_i$ o y_i), $U(x_1, \dots, x_n)$ será reemplazada por otra función auxiliar, conocida por nosotros en el papel de potencial termodinámico $\Psi(z_1, \dots, z_n)$.

El verdadero significado de la función característica consiste en que con su ayuda, directa o indirectamente se pueden realizar operaciones que en nuestro caso realiza la regla de volcado. Así por ejemplo en un sistema con la ecuación principal $dU = udx + vdy + wdz$ para alcanzar la transición

$$\left(\frac{dv}{du} \right)_{yw} = - \left(\frac{dx}{dy} \right)_{uw}$$

se parte de la ecuación fundamental de la función característica $\Psi_{uw} = U - ux - wy$ perteneciente a las variables independientes en la expresión de la izquierda u, y, w :

$$d\Psi_{uw} = -xdu + vdy - zdw$$

De donde se ve que $v = (d\Psi_{uw}/dy)_{uw}$ y que $x = -(d\Psi_{uw}/du)_{yw}$, y debido a la permutabilidad en la sucesión de la derivada (teorema de *Schwarz*) :

$$\left(\frac{dv}{du} \right)_{yw} = \left(\frac{d}{du} \left(\frac{d\Psi_{uw}}{dy} \right)_{uw} \right)_{yw} = \left(\frac{d}{dy} \left(\frac{d\Psi_{uw}}{du} \right)_{yw} \right)_{uw} = - \left(\frac{dx}{dy} \right)_{uw}$$

Si en el subíndice y en el denominador de los cocientes iniciales se tienen pares de magnitudes correspondientes, este procedimiento no sirve. Se debe entonces transformar de manera adecuada la derivada inicial.

Las ecuaciones obtenidas de esta manera se llaman “relaciones de *Maxwell*”. A continuación se presentan de manera resumida para un cuerpo compresible y calentable con la ecuación principal $dU = -pdV + TdS$. Para ello *Maxwell* las derivó por primera vez mediante consideraciones de procesos cíclicos apropiados. Las funciones características son $U(V, S)$, $\Psi_p = H(p, S)$, $\Psi_T = F(V, T)$ y $\Psi_{pT} = G(p, T)$ con las ecuaciones fundamentales:

$$\begin{aligned} dU &= -pdV + TdS, & dH &= Vdp + TdS, \\ dF &= -pdV - SdT, & dG &= Vdp - SdT. \end{aligned}$$

Derivando en forma “cruzada“, esto es por ejemplo en la primera ecuación $-p$ respecto a S y T respecto a V , y considerando el teorema de *Schwarz* se obtienen las cuatro relaciones:

$$\begin{aligned} -\left(\frac{dp}{dS}\right)_V &= \left(\frac{dT}{dV}\right)_S, & \left(\frac{dV}{dS}\right)_p &= \left(\frac{dT}{dp}\right)_S, \\ -\left(\frac{dp}{dT}\right)_V &= -\left(\frac{dS}{dV}\right)_T, & \left(\frac{dV}{dT}\right)_p &= -\left(\frac{dS}{dp}\right)_T. \end{aligned}$$

Sin embargo, mediante la regla de volcado se las consiguen directamente. En este sentido la regla de volcado se puede considerar como una ayuda para la totalidad de las relaciones de Maxwell.

3.7.2 Proceso Cíclico

Los mismos resultados también se obtienen a partir del balance de la energía en procesos cíclicos apropiados. Como ejemplo consideremos un alambre de longitud l , el cual se puede dilatar por una fuerza F y cuyo contenido de entropía S se puede incrementar mediante suministro de entropía contra la temperatura T (Fig. 53). Como tarea derivaremos las relaciones de Maxwell

$$\left(\frac{dS}{dl}\right)_T = -\left(\frac{dF}{dT}\right)_l,$$

para tal fin sometemos el alambre al siguiente proceso libre de pérdidas:

- a) Dilatamos el alambre en dl a temperatura T constante, como lo exige el primer cociente diferencial; mediante lo cual el alambre adquiere la entropía $dS = (dS/dl)_T dl$.

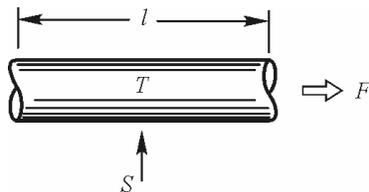


Fig.. 53

- b) Calentamos el alambre en dT a una longitud constante $(l + dl)$ como lo exige el segundo cociente diferencial. En este caso la fuerza se incrementa en $dF = (dF/dT)_l dT$ (en realidad dF es negativo).
- c) Al inverso de a): se acorta el alambre en dl , mientras la temperatura se mantiene constante en $T+dT$ y se entrega entropía dS .
- d) Al inverso de b): Se enfría el alambre en dT a longitud fija, por lo cual F toma de nuevo el valor anterior y alcanza el estado inicial.

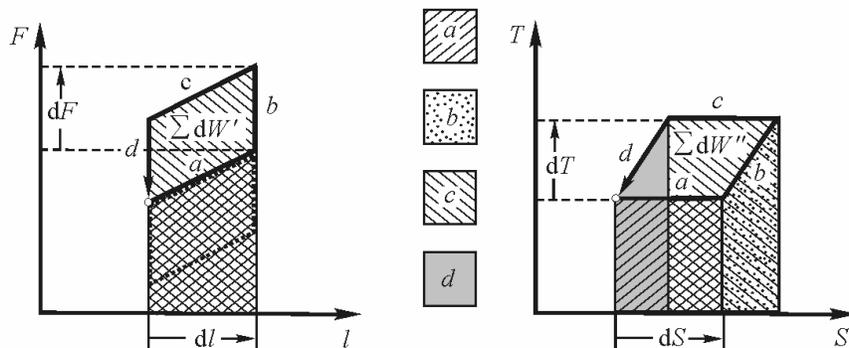


Fig. 54

En la figura 54 a la izquierda se representa esquemáticamente el proceso, en un llamado “diagrama de trabajo” y a la derecha en un “diagrama calórico”. Como dF es efectivamente negativo, se recorre a la izquierda el camino correspondiente a la línea punteada. Para cada trayectoria el trabajo mecánico realizado en el cuerpo dW' , o sea el trabajo térmico dW'' es, en valor absoluto igual, al área de las superficies rayadas por debajo de los respectivos segmentos de curvas. Este valor es positivo cuando la coordenada de trabajo correspondiente aumenta, en otro caso es negativo. Las sumas de estos trabajos $\sum dW'$, $\sum dW''$ sobre las cuatro trayectorias corresponden a las áreas aquí consideradas negativas de los paralelogramos cuyo valor geométricamente bajo consideraciones del signo es $-dF \cdot dl$, es decir $-dS \cdot dT$. Ahora se tiene

$$\sum dW' + \sum dW'' = -dF \cdot dl - dS \cdot dT = 0$$

debido a que el alambre al final contiene tanta energía como al comienzo. Con la ayuda de las relaciones para los diferenciales dS y dF dadas anteriormente, se tiene:

$$\left[\left(\frac{dS}{dl} \right)_r dl \right] dT = - \left[\left(\frac{dF}{dT} \right)_i dT \right] dl \quad \text{o} \quad \left(\frac{dS}{dl} \right)_r = - \left(\frac{dF}{dT} \right)_i.$$

Como en realidad $\sum dW' < 0$ y $\sum dW'' > 0$, entonces se dice que para este proceso el trabajo se transforma en calor de manera reversible.

Procesos cíclicos análogos se construyen de manera natural, cuando la entropía no participa. Procesos cíclicos de *Carnot* contruidos a partir de dos trayectorias isotérmicas y dos adiabáticas reversibles, fueron bastante utilizados a pesar de lo incómodos, debido a que ellos son calculables sin necesidad de utilizar el concepto de entropía.

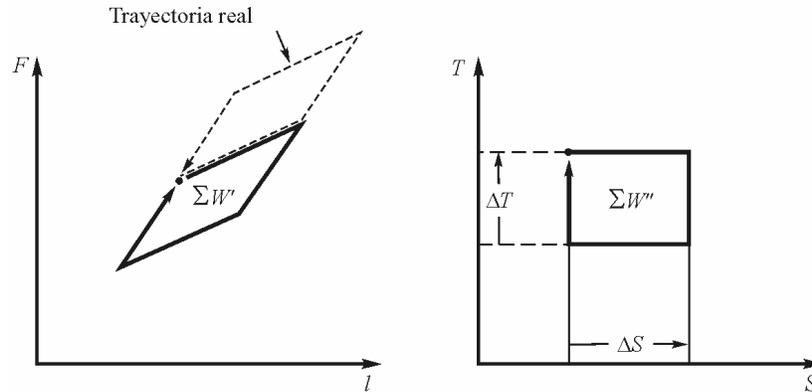


Fig. 55

La figura 55 muestra un proceso de *Carnot* para el alambre considerado. De nuevo las dos superficies corresponden a la “transformación” entre las energías $\Sigma W'$ y $\Sigma W''$. Generalmente en los procesos de *Carnot* no se considera el rectángulo que muestra el diagrama calórico $\Sigma W'' = \Delta S \cdot \Delta T$, sino se calcula con la fórmula

$$\Sigma W'' = Q_a \cdot \frac{\Delta T}{T_a}$$

en donde Q_a es el calor $T_a \Delta S$ que fluye al sistema a temperatura T_a . Como en cada recorrido una parte del calor, esto es $T_c \Delta S$ se entrega de nuevo y solo la parte $\Sigma W'' / Q_a = \Delta T / T_a$ se “transforma” en trabajo mecánico, se dice que el proceso de *Carnot* tiene un “rendimiento”

$$h = \frac{\Delta T}{T_a}.$$

Si uno tiene alguna habilidad las relaciones termodinámicas deseadas se obtienen calculando el trabajo obtenido $-\Sigma W'$ en un proceso de *Carnot* a partir del diagrama de trabajo e igualándolo al calor “transformado” $h \cdot Q_a$, en donde la palabra entropía no necesita ser mencionada:

$$-\Sigma W' = Q_a \cdot \frac{\Delta T}{T_a}$$

3.7.3 Proceso sistemático de Cálculo

Con el objeto de mostrar la forma como se usan, en el marco de una concepción energética, las herramientas adquiridas queremos de nuevo repetir el problema tratado en el numeral 3.2.3, esto es, expresar un coeficiente dado $(du/dv_1)_{v_2 \dots v_n}$ a través de coeficientes conocidos o fácilmente medibles.

Como paso preliminar y con base en la primera Ley de la termodinámica se escribe el balance de la energía válido para el sistema termodinámico en estudio. Esto se logra mediante cambios pequeños en las coordenadas de trabajo $x_2 \dots x_n$ ($x_1 = S$ no se considera como coordenada de trabajo):

$$dU = dQ + y_2 dx_2 + \dots + y_n dx_n$$

Cuando todos los cambios de estado son reversibles, de tal manera que con seguridad en el interior no se crea entropía, entonces y en razón de la segunda Ley de la termodinámica se puede reemplazar dQ por TdS :

$$dU = TdS + y_2 dx_2 + \dots + y_n dx_n$$

En nuestro lenguaje esta es la ecuación principal de un sistema elástico. Para proceder de manera sistemática al igual que antes, es ventajoso fijar un rango para los términos en la parte derecha, esto es, para las magnitudes pares allí involucradas y seleccionar para cada término la magnitud z_i más accesible. En conjunto, las magnitudes z_i se consideran como variables independientes.

La tarea parcial a) formulada anteriormente: “la derivada dada se fracciona en una expresión diferencial, en la cual solo las magnitudes accesibles están presentes en el denominador y en los subíndices”, se soluciona mediante una transformación adecuada de los diferenciales de las variables asociadas entre si. Un camino sistemático es el siguiente:

a) Se escriben primero los diferenciales de todas las magnitudes presentes en el símbolo de la derivada $(du/dv_1)_{v_2 \dots v_n}$ eligiendo las z_i como las variables independientes:

$$du = \left(\frac{du}{dz_1} \right)_{z_i} dz_1 + \dots + \left(\frac{du}{dz_n} \right)_{z_i} dz_n ,$$

$$dv_1 = \left(\frac{dv_1}{dz_1} \right)_{z_i} dz_1 + \dots + \left(\frac{dv_1}{dz_n} \right)_{z_i} dz_n ,$$

.....

$$dv_n = \left(\frac{dv_n}{dz_1} \right)_{z_i} dz_1 + \dots + \left(\frac{dv_n}{dz_n} \right)_{z_i} dz_n .$$

b) Como los diferenciales $dv_2 \dots dv_n$ de las magnitudes que deben permanecer constantes y que se encuentran en los subíndices desaparecen, entonces se obtienen $n+1$ ecuaciones para determinar las $n+2$ “incógnitas” $du, dv_1, dz_1 \dots dz_n$. Mediante eliminación de las dz_i y solucionando respecto a du se obtiene una expresión de la forma:

$$du = Adv_1 \quad \text{esto es,} \quad \frac{du}{dv_1} = \left(\frac{du}{dv_1} \right)_{v_2 \dots v_n} = A$$

En esta expresión A esta compuesta por los coeficientes del sistema de ecuaciones, y como se requiere, solo contiene derivadas con las z_i como variables independientes.

En la forma general que se ha presentado el método aparece incómodo, pero conduce relativamente rápido a la meta. Una aplicación la conocimos ya cuando se derivó la fórmula de “intercalación” (comparar con el numeral 3.2.1). Si en la derivada dada aparecen algunas de las magnitudes auxiliares Ψ , entonces debido a la correspondiente ecuación fundamental los diferenciales se fraccionan antes de ser desarrollados respecto a z_i .

La tarea parcial planteada anteriormente b): “Todas las derivadas que surgen para las cuales las magnitudes en el numerador pertenecen a un par de mayor rango al de las magnitudes en el denominador y se les aplica la regla de volcado”, se puede solucionar recurriendo a la función característica correspondiente de z_i , es decir, las correspondientes relaciones de Maxwell. Este procedimiento fue discutido en el último aparte y por lo tanto no es necesario repetirlo.

Si se desean reemplazar algunos de los cocientes diferenciales que aparecen en el resultado final por otros coeficientes de acceso más fácil, entonces al igual que antes es necesario repetir todo el proceso para los nuevos coeficientes y mediante las nuevas ecuaciones obtenidas tratar de eliminar los cocientes diferenciales no deseados. En especial esta tarea aparece cuando en el resultado final surge la entropía, la cual posiblemente se puede expresar mediante funciones termodinámicas. A menudo el proceso de cálculo, que es en sí transparente, muestra una nueva faceta, ya que se omiten pasos intermedios, se intercambia el orden en la sucesión, se recurre a resultados intermedios anteriores, se utilizan herramientas adicionales, y se utilizan atajos y caminos alternos.

3.7.4 Ejemplos de Aplicaciones

Queremos mediante un ejemplo mostrar por pasos la sistemática del cálculo, para obtener la derivada $(dT/dF)_S$. Este coeficiente ya lo habíamos encontrado cuando en el numeral 3.3.3 se discutió el cambio en la temperatura de un alambre que se dilata. Al igual que antes consideramos como conocidos el coeficiente de elasticidad ε , el coeficiente lineal de dilatación α y el calor* específico c_F .

a) Preliminares:

Debido a la primera ley: $dU = dQ + Fdl$.

Mediante la segunda ley se tiene: $dU = TdS + Fdl$.

Variables accesibles (ordenadas en rango): F, T .

b) Transformar $(dT/dF)_S$ respecto a T, S como variables independientes:

Escribir los diferenciales:

$$dT, dF, dS = \left(\frac{dS}{dF} \right)_T dF + \left(\frac{dS}{dT} \right)_F dT = 0.$$

Solucionar respecto a dT y dividir por dF :

$$dT = -\left(\frac{dS}{dF}\right)_T dF / \left(\frac{dS}{dT}\right)_F, \left(\frac{dT}{dF}\right)_S = -\left(\frac{dS}{dF}\right)_T / \left(\frac{dS}{dT}\right)_F.$$

c) “Volcar” la derivada $(dS/dF)_T$:

Seleccionar la función característica: $\Psi_{F,T}(F,T) = U - TS - Fl.$

Escribir la ecuación fundamental: $d\Psi_{F,T}(F,T) = -SdT - l dF.$

Derivar la relación de *Maxwell*: $\left(\frac{dS}{dF}\right)_T = \left(\frac{dl}{dT}\right)_F$

Y reemplazar: $\left(\frac{dT}{dF}\right)_S = -\left(\frac{dl}{dT}\right)_F / \left(\frac{dS}{dT}\right)_F.$

d) Introducir los nuevos coeficientes c_F, α :

c_F se considera como el coeficiente de temperatura referido a la masa m , de la entalpía $\Psi_{F,T}(F,T) = U - Fl$ correspondiente a la fuerza F constante:

$$c_F = \frac{1}{m} \left(\frac{d\Psi_F}{dT}\right)_F, \quad \alpha = \frac{1}{l} \left(\frac{dl}{dT}\right)_F. \quad (*)$$

α ya tiene la forma deseada, mientras c_F debe ser transformado –mediante repetición del procedimiento tanto como sea necesario- :

Escribir los diferenciales (utilizar la ecuación fundamental):

$$d\Psi_F = TdS - l dF, \quad dT, \quad dF = 0.$$

Solucionar respecto a $d\Psi_F$ dividir por dT y multiplicar por $1/m$:

$$d\Psi_F = TdS, \quad \left(\frac{d\Psi_F}{dT}\right)_F = T \left(\frac{dS}{dT}\right)_F, \quad C_F = \frac{T}{m} \left(\frac{dS}{dT}\right)_F. \quad (*)$$

Eliminando con la ayuda de las dos ecuaciones adicionales (*) los términos no deseados $(dl/dT)_F$ y $(dS/dT)_F$ se obtiene de acuerdo a resultados anteriores:

$$\left(\frac{dT}{dF}\right)_S = -\frac{lT}{mC_F}.$$

Se ve de inmediato, que el procedimiento aquí presentado de manera detallada, después de alguna práctica y algunos conocimientos previos, se puede simplificar de manera significativa. De esta manera se puede prescindir de la última parte si se conoce por qué y cómo c_F se escribe como derivada de la entropía. Finalmente se obtienen de manera inmediata los coeficientes volumétrico y de presión de las funciones termodinámicas $U(V,T)$ y $H(p,T)$ respectivamente, utilizando las relaciones de Maxwell dadas en el numeral 3.7.1 (ver resultados anteriores):

$$\left(\frac{dU}{dV}\right)_T = \left(\frac{d(TdS - pdV)}{dV}\right)_T = T\left(\frac{dS}{dV}\right)_T - p\left(\frac{dV}{dV}\right)_T = T\left(\frac{dp}{dT}\right)_V - p,$$
$$\left(\frac{dH}{dp}\right)_T = \left(\frac{d(TdS - Vdp)}{dp}\right)_T = T\left(\frac{dS}{dp}\right)_T + V\left(\frac{dp}{dp}\right)_T = -T\left(\frac{dV}{dT}\right)_p + V.$$

4. Termodinámica Química

La parte física que se ocupa de la descripción macroscópica de los cambios en la composición material de los sistemas, lleva el nombre de “Física Química” o “Termodinámica Química”. Los conceptos y formalismo de este campo se construyen de manera análoga a como se hizo en el capítulo 2 para la termodinámica. Las magnitudes análogas a la entropía y la temperatura son: la cantidad de materia y el potencial de materia. De estos conceptos nos ocuparemos inicialmente.

4.1 Consideración preliminar

Por material entendemos una sustancia generalmente homogénea descrita mediante una fórmula química, y que se caracteriza mediante determinadas propiedades tales como color, densidad, solubilidad, punto de fusión, espectro de emisión y absorción, comportamiento reactivo, etc. Como regla general, podemos pensar a las cosas que nos rodean, como compuestas de dichos materiales, los cuales pueden estar distribuidos en cantidades variables en las cosas, ya sea de manera uniforme o no. Solo en pocos casos un objeto está compuesto por un único material, tales como un trozo de azúcar Cande o un alambre de cobre. En la mayoría de los casos, en los objetos se tienen mezclas.

En casos sencillos un cuerpo es uniforme en todas sus partes, tal es el caso de un burbuja de aire, una gota de agua, de un vaso, de una esmeralda. En otras ocasiones el cuerpo se divide en un número de zonas homogéneas tales como por ejemplo un bloque de granito compuesto por granos de feldespato, cuarzo y granos mica, o el de un soporte de acero el cual está compuesto de una mezcla de cristalitas de hierro y de carburo de hierro, igualmente es el caso de una moneda de cobre, la cual es una estructura dúctil de granos cristalinos orientados de manera diferente, pero químicamente homogéneos. Además se tienen cuerpos por ejemplo una célula, una hoja o un bloque de madera, en los cuales permanecen entrelazados y compuestos hasta intervalos submicroscópicos, u otros cuyas particularidades cambian continuamente de lugar en lugar, tal es el caso del ágata policromático o la atmósfera, la cual en lo alto es menos densa y relativamente rica en hidrógeno.

De ninguna manera los cuerpos no son inmutables, sino que de manera más o menos lenta intercambian materia con el medio. Los materiales que son fácilmente volátiles tienden, al igual que la entropía, a penetrar en los cuerpos y a distribuirse sobre todo el espacio disponible hasta alcanzar el equilibrio, aunque con menor velocidad y a menudo en concentraciones casi no observables. Así por ejemplo madera, tejido, ladrillos absorben agua en un medio húmedo y la pierden nuevamente en un sitio seco. En espacios cerrados se equilibra la humedad de cada uno de los diferentes objetos como la temperatura (fig 56). Si por ejemplo se coloca en una bolsa de Biscocho una tajada fresca de pan, entonces después de algunos días esta se vuelve dura y quebradiza, en el caso contrario cuando se coloca un pedazo de biscocho con un pan fresco este se ablanda y se vuelve flexible.

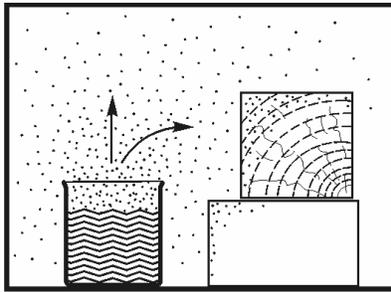


Figura 56

El aire – compuesto de nitrógeno y oxígeno – se comporta de manera parecida al agua. Es usual que los objetos que nos rodean estén saturados de aire atmosférico. Agua hervida pobre en aire adquiere nuevamente, de manera lenta, gas del medio ambiente cuando se deja en reposo. Si por el contrario hay mucho aire disuelto entonces este se precipita. Esto se observa cuando se saca agua fresca del grifo, la cual a menudo se enturbia con burbujas recubriendo rápidamente las paredes del recipiente con burbujitas de gas. La cerveza en un vaso pierde “cuerpo” y se vuelve insípida debido a que el dióxido de carbono que contiene disuelto en exceso fluye a la atmósfera y los nutrientes de olor fuerte se transfieren a otros productos con los cuales fueron almacenados. Incluso cuerpos cristalinos compactos no son impenetrables. Así por ejemplo una barra de hierro incandescente que se mantiene durante varios días en presencia de carbón vegetal o en polvo de grafito aumenta su peso hasta en un 1% mediante enriquecimiento con carbón y en una llama oxidante libera de nuevo el carbón.

La cantidad de materia que atraviesa una determinada capa material puede ser bien diferente, dependiendo que esta sea sólida, líquida o gaseosa. El polietileno permite el paso del agua algo así como mil veces menos a como lo hacen sus similares, los n-heptanos con el mismo punto de ebullición, de tal manera que en tales recipientes se pueden almacenar soluciones acuíferas, pero no así gasolina, ya que ésta en el transcurso de algunos días desaparece totalmente. De manera análoga una capa de jabón presenta una resistencia del orden cien veces mayor al paso del nitrógeno que del dióxido de carbono. Diferencias extremas se encuentran en el caso de una capa de aire sobre una solución salina, la cual puede ser fácilmente atravesada por agua pero que es casi impenetrable para una sal, debido a la baja volatilidad. Para un cuerpo homogéneo el material que ha penetrado se distribuye de manera uniforme sobre todo el volumen, después de largo tiempo. La capacidad de asimilar materiales extraños cambia al igual que la penetrabilidad, en un rango sorprendentemente amplio. Un litro de agua a temperatura del medio puede asimilar una cantidad de etanol prácticamente de manera ilimitada con el cual es totalmente mezclable, o también 500 litros de un gas de cloruro de hidrógeno a 1 bar. De otro lado ésta misma cantidad de agua solo disuelve aproximadamente 10 mm^3 de calcita o también 10^{-10} mm^3 de sulfuro de plata, estructuras que ya no son distinguibles con un microscopio óptico.

En lo referente a la cantidad de materia, las sustancias no son invariantes sino que ellas se pueden transformar en otras o fraccionarse en un número pequeño de materiales fundamentales, es decir, los elementos, y a partir de estos sintetizarse de nuevo. En el caso de las transformaciones químicas usuales la cantidad de materia de los elementos se conserva, esto es, que bajo las mismas condiciones se obtienen los elementos en las mismas

proporciones cuando una mezcla de la sustancia se fracciona antes o después de la transformación. Sin embargo, los procesos en reactores nucleares y en aceleradores, muestran que los elementos también se transforman entre ellos, y de manera completa (incluyendo los neutrones!) se descomponen en hidrógeno o se forman a partir de este, en donde aquí también la cantidad de hidrógeno permanece siempre constante. Finalmente si se quiere se pueden considerar todas las transformaciones materiales como cambios de estado de una materia única.

4.2 Cantidad de materia

Como se utilizan diferentes patrones para la cantidad de materia queremos en primera instancia independiente de las magnitudes dadas, considerar el tipo de propiedades que se esperan de la variable buscada.

Parece ser razonable exigir que la cantidad de materia en un volumen dado solo pueda cambiar a partir de qué parte del material sea cedida al exterior (del volumen), o también sea tomada de allí, o también que se destruya o se cree a partir de transformaciones químicas. La cantidad de materia no se cambia solamente a partir de procesos tales como traslación, calentamiento, solidificación, fraccionamiento, separación de sustancias acompañantes, etc.

Si se mantienen estas propiedades, entonces determinados patrones de cantidad se suprimen de entrada, así como el volumen, el cual se usa cotidianamente – se habla por ejemplo de un metro cúbico de madera, de un litro, de un metro cúbico de gas, etc. – y también la masa, la cual mediante la relación de *Einstein*

$$E = mc^2$$

(E = contenido de energía, c = velocidad de la luz) aumenta cuando en un cuerpo se realice trabajo. Como la variación de la masa para el caso de cambios de estado usuales están muy por debajo de la sensibilidad de la medida, entonces el uso de este patrón se ha extendido a la ciencia y a la economía. A pesar de esto, no es del todo satisfactorio si se piensa por ejemplo que la masa de un centímetro cúbico de agua mediante calentamiento de un grado sólo aumenta en 5×10^{-14} g, pero recordemos que este incremento corresponde a la masa de mil millones de moléculas de agua.

La suposición de que dos cantidades del mismo material son iguales cuando bajo las mismas condiciones externas tales como forma del cuerpo, presión, temperatura, intensidad de campo, etc., ocupan el mismo espacio o son igualmente pesadas, es razonable. Con el objeto de medir cualquier cantidad de material sería suficiente – análogo a como se hizo para el caso de la entropía – llenar recipientes iguales bajo las mismas condiciones o fraccionarlos en partes iguales y contarlas. En este procedimiento se considera cualquier cantidad como unidad siempre y cuando esta se pueda, de alguna manera, determinar de manera única para un material. La forma acostumbrada de dar la cantidad de gas en “metros cúbicos normales” se fundamenta en tal procedimiento.

Existe, debido a la estructura atómica de la materia, una manera natural para la fragmentación por partes, esto es, en átomos o mejor aún en grupos de átomos que siempre

se repiten y que se describen mediante la fórmula química del material. Es inmediato considerar estas “partículas” como unidad. De esta manera coinciden los conceptos cantidad de materia y número de partículas. La unidad de cantidad usada en la química coincide con esta propuesta cuando se considera el “mol” como unidad numérica al igual que la docena o sesentena definida mediante la ecuación para la cual en la derecha se tiene el número de *Loschmidt*:

$$1 \text{ mol} = 0.6023 \times 10^{24} \text{ unidades}$$

o más exactamente mediante la exigencia de que 12 gramos del isótopo puro de carbón con el número másico 12 contenga “un mol de átomos”. Como en una muestra dada efectivamente se pueden contar los átomos o grupos de átomos de manera directa o indirecta, entonces la cantidad de materia n definida por este procedimiento es realmente una magnitud medible. Nuestro procedimiento de medida es aplicable independientemente de que se sepa o no de la existencia de los átomos.

4.3 Potencial de materia

Al comienzo se había mencionado que la propagación de los materiales nos hace pensar en procesos térmicos. Debido a la similitud en el comportamiento, esto condujo a investigadores en el pasado a hablar de una materia calórica. Lo más cercano entonces para la descripción del sistema de conceptos aquí requeridos, es el considerar como modelo el sistema ya establecido para los fenómenos térmicos.

4.3.1. Energía y potencial

El que un cuerpo intercambie toda clase de sustancias diferentes con los objetos del medio es bien conocido. Para intercambiar un material de manera determinada se podría, como para el caso de la entropía, utilizar un dispositivo de pistón. Si con tal dispositivo se transporta una cantidad pequeña de alguna sustancia $d n$ de un cuerpo a otro, entonces este proceso cuesta trabajo – por ejemplo, agua en forma de vapor, de un bloque de madera seco a un ladrillo húmedo (fig 57)-. Este “trabajo de levantamiento” se puede recuperar totalmente cuando se evitan todas las pérdidas ocasionadas por el rozamiento o por otros procesos que produzcan entropía. Esto se alcanza por lo menos en experimentos ideales para los cuales se exige la reversibilidad en todas las trayectorias. Para obtener la cantidad $d W$ para cierto material, se debe transferir solo este material y se deben evitar todos los trabajos adicionales.

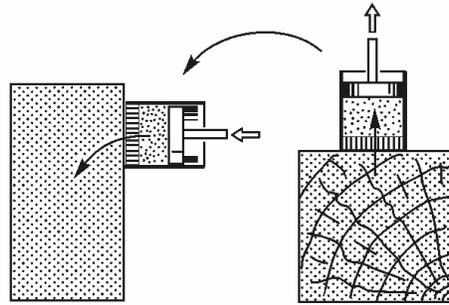


Figura 57

En especial no se puede simultáneamente desplazar otras sustancias así como no se debe transportar entropía, carga eléctrica, o similares. Además el cuerpo no se debe deformar. Se está seguro de que no se han omitido parámetros o componentes cuando al cuerpo, después de haberle extraído material, siempre vuelva al mismo estado cuando se le suministre la misma cantidad de materia. En la práctica la transferencia se podría realizar de la siguiente manera: se extrae de un cuerpo una muestra de la sustancia en mención la cual pasa por una pared rígida que solo es transparente a dicha sustancia, y se introduce al otro cuerpo mediante una pared similar. Con lo anterior se mide el trabajo dW realizado en el dispositivo de pistón. Desafortunadamente no existen paredes que simultáneamente frenen la entropía. Sin embargo nos podemos ayudar de manera fácil restituyendo posteriormente la entropía y sustrayendo el trabajo ganado de esta manera del valor medido previamente. De manera análoga se puede proceder con materiales acompañantes que por equivocación o descuido adicionalmente fluyen.

Debido a la conservación de la energía dW no depende de si el material se transfiere a otros cuerpos a través de una trayectoria o un atajo, mediante el dispositivo de pistón o cualquier otro medio. Por esta razón se puede hablar de que una cantidad pequeña de un material dn en cualquier cuerpo o en un sector de este, que ha sido traído de otro cuerpo de referencia, tenga respecto a este último una energía potencial dE . La energía dE en los sitios I y II se diferencian en la cantidad dW requerida para transportar dn de I a II:

$$dE_{II} - dE_I = dW \quad (dW = \text{trabajo de levantamiento}).$$

Imaginémonos ahora varios cuerpos, los cuales pueden ser partes de una única región, y que contienen en mayor o menor cantidad una determinada sustancia. Entonces se define como “potencial de materia” r de esta sustancia en cada uno de los cuerpos al cociente

$$\frac{dE}{dn} = r,$$

en donde dE es la energía potencial de una muestra pequeña dn respecto a cualquier cuerpo de referencia pero seleccionado de manera única. Mientras que dE depende de dn , r es una propiedad del cuerpo o de la parte del cuerpo considerada y se determina por su estado. Se puede definir y medir un potencial correspondiente a cada material, siempre y cuando el material sea lo suficientemente móvil.

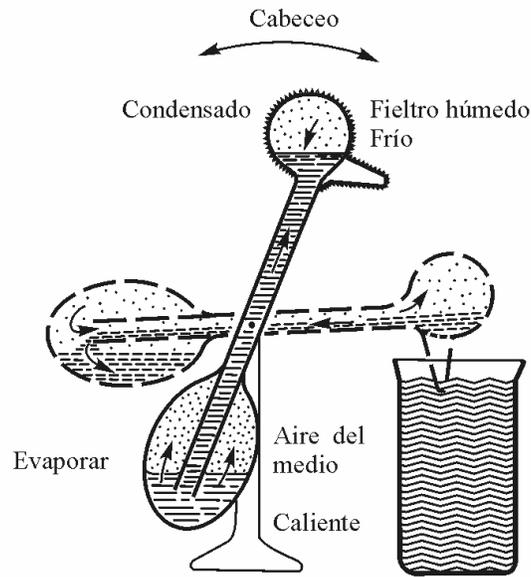


Figura 58:

De manera análoga a como en las máquinas térmicas se utiliza la caída de potencial de la entropía para ganar trabajo, se puede construir también la “máquina motriz de materia”. Un dispositivo sencillo de esta clase lo representa el juguete llamado “pato bebedor” (figura 58), el cual usa la diferencia de potencial del agua en un vaso y en el aire del medio ambiente. En el juguete mediante cabeceo lento se introduce el pico en el vaso de agua sacándolo de nuevo y después de una serie de oscilaciones el proceso se repite. En el caso de una máquina trabajando sin pérdidas entre dos depósitos con potenciales fijos r_0 y r_1 , la energía W que se gana (signo negativo!) cuando se transporta la cantidad de materia n (de r_1 a r_0) es:

$$W = -n(r_1 - r_0).$$

En principio el incremento de energía dE de un cuerpo, debido a l aumento de material dn , se podría calcular a partir de la relación de *Einstein* $E = mc^2$. A partir del pesaje se determina el incremento de la masa dm y con él, de manera absoluta, el potencial material $r = dE/dn$. Con el objeto de que dE coincida con la energía total suministrada por el dispositivo de pistón, la cual según prescripción solo tenemos que medir, debemos exigir que el cuerpo no adquiera ni entregue energía en otros puntos, lo cual se logra manteniendo constante el volumen, la entropía, la cantidad de todas las demás sustancias contenidas en el cuerpo etc.:

$$r = \left(\frac{dE}{dn} \right)_{SVn'...}.$$

La relación muestra además que r (para un cuerpo en reposo y libre de campos externos) coincide con el potencial químico μ de la termodinámica usual.

Este procedimiento no conduce del todo a la meta ya que para poder medir diferencias de potenciales que suceden en los materiales, la masa tendría que ser medida con una exactitud de 10 hasta 15 cifras, tal como lo muestra el ejemplo numérico de la siguiente sección.

4.3.2. Tendencia a la propagación

Los potenciales de materia tienen propiedades empíricas similares a las de la temperatura. En primera instancia, ellos son una medida de qué tan difícil es agregarle una sustancia a un cuerpo. Mientras mayor sea la diferencia de potencial entre dos puntos, más costosa será la transferencia. Lo más sencillo es representar a r como una tensión que trata de distribuir espacialmente la sustancia considerada y contra la cual se debe realizar el trabajo $r \cdot dn$ cuando se quiera introducir en el cuerpo una cantidad pequeña dn :

$$dW = rdn .$$

Este trabajo para diferenciarlo del trabajo mecánico $-p \cdot dV$, del térmico $T \cdot dS$, del eléctrico $\mathbf{j} \cdot dQ$ etc. lo llamaremos “químico”, debido a que él cambia los materiales del cuerpo. Este no se debe confundir con el trabajo de levantamiento.

r es como ya se había anotado, la fuerza impulsora que da origen a los procesos de difusión y de corriente, y mide de la misma manera la intensidad de la tendencia a propagarse. Mientras exista la “tendencia” o la diferencia de potencial se puede liberar energía mediante desplazamiento del material de un lugar con valores altos de r a los de valores inferiores (Fig. 59). En caso de un desplazamiento contrario se requiere trabajo. El primer proceso sucede de manera libre, para lo cual la energía liberada se consume mediante producción de entropía, por el contrario para el segundo proceso se requiere que sea influenciado externamente. Mientras mayor sea la diferencia de potencial, más fuerte será el estímulo y por lo tanto mayor será la corriente de materiales, y en consecuencia mayor trabajo será gastado. La velocidad del proceso depende además de las fuerzas impulsoras, de las resistencias que hay que superar, las cuales son muy variables y pueden ser muy grandes. De tal manera que a veces no se pueda observar movimiento durante periodos de tiempo grandes.

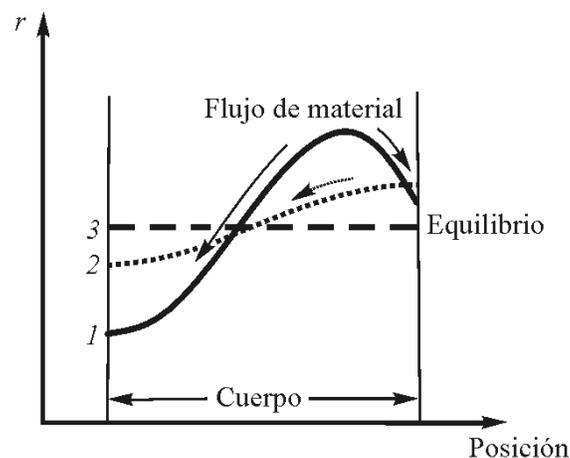


Fig. 59

Si se quiere evitar pérdida de trabajo, entonces las resistencias deben de ser en lo posible pequeñas y los materiales deben fluir lentamente, de tal manera que las corrientes prácticamente fluyan sin estímulo. Un potencial de escalón no debe dejar “caer” al material sino al contrario “levantarlo”, para poder capturar la energía libre que se da en dicho proceso. Se tiene equilibrio cuando todas las diferencias de potenciales se igualan, es decir, cuando la tendencia a la propagación de un material sea la misma en todas partes, mientras no hay paredes de separación o temperaturas muy bajas que impidan la difusión y el flujo de corriente, y no se consideren otros procesos generadores de energía:

$r = \text{constante}$ Condición de equilibrio.

Mediante la noción de tensión se entiende fácilmente el comportamiento del agua en un ambiente húmedo. Mientras el potencial del agua en el aire sea mayor al de los objetos con los que limita, ellos adquieren humedad; y la comenzarán a perder cuando el potencial esté por debajo:

$r_{\text{interno}} < r_{\text{externo}}$ fluye hacia adentro

$r_{\text{interno}} > r_{\text{externo}}$ fluye hacia fuera.

De manera similar es válido para nitrógeno u oxígeno, dióxido de carbono, cuando se disuelven en el agua, y se eliminan de nuevo, así como para el caso descrito cuando se le suministra o quita carbón al hierro incandescente. Si se recubre agua con éter las dos sustancias se interpenetran (Fig. 60). La tendencia a propagarse se iguala, es decir tanto para el agua como para el éter son iguales, cuando la capa superior contenga un 1% de agua y la inferior aproximadamente un 8% de éter, de tal manera que el proceso llega al equilibrio.

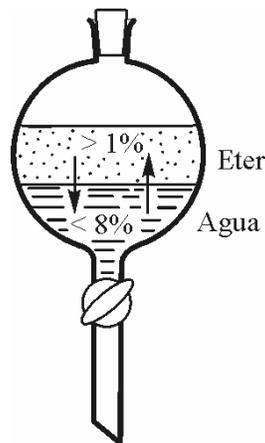


Fig. 60

Mientras más material se le suministre a un cuerpo, más alto será el correspondiente potencial, bajo condiciones especiales éste será constante:

$$\frac{dr}{dn} \geq 0.$$

En caso contrario el comportamiento sería inestable: entre dos partes de un cuerpo y bajo las condiciones usuales se tiene equilibrio si los valores de r son iguales. Si bajo una

perturbación pequeña accidental llega más material a una parte que a otra, y por lo tanto allí se disminuye la “tendencia”, entonces inevitablemente, debido a la caída, fluye más cantidad de materia fortaleciendo de esta manera el no equilibrio hasta que finalmente la otra parte se vacía totalmente o hasta que, a partir de un cierto contenido, el comportamiento considerado de $dr/dn < 0$ no sea más válido. El cuerpo se fracciona por sí mismo, de manera nítida, en intervalos para los cuales nuestra afirmación inicial es adecuada. El valor inverso de la derivada mencionada siempre positivo y casi nunca utilizado, sea dicho de paso corresponde a la capacidad entrópica dn/dr , y a la capacidad de carga $(dj/dQ)_x$, respectivamente, y al igual que estos se ve influenciado por las condiciones adicionales (x):

$$\left(\frac{dn}{dr}\right)_x \quad \text{“capacidad de materia”}.$$

4.3.3. El agua como ejemplo numérico

Al contrario de grados de temperatura, no tenemos una representación intuitiva de los valores numéricos de los potenciales de materia, debido a que estas magnitudes no son de uso cotidiano. Para cerrar la brecha consideremos como ejemplo un material más conocido por nosotros como es el agua en diferentes cuerpos. Un mol de agua pura tiene, a condiciones del medio ambiente, la masa $M_m = 18$ g, y requiere de un volumen $V_m = 18$ cm³. Además contiene la entropía $S_m = 66$ J/K.

a) Para diferentes formas y posiciones de altura (Fig. 61).

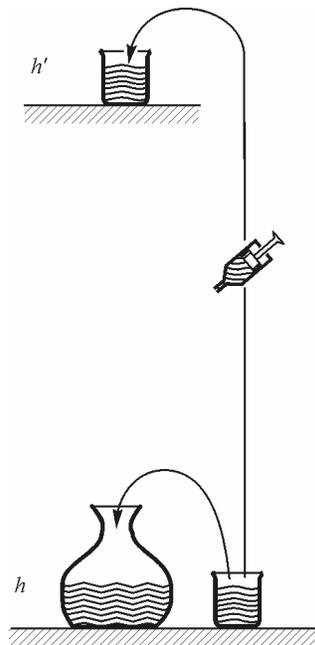


Fig. 61.

Con el objeto de levantar la cantidad de agua dn de masa $M_m \cdot dn$ del recipiente inferior al superior, o de la derecha a la izquierda, se requiere un trabajo $dW = M_m \cdot dn \cdot g \cdot \Delta h$, en donde Δh en el primer caso es finito y en el segundo es 0. Como el agua se ha considerado pura y la temperatura la misma, no se requieren de paredes “semitransparentes” para retener otros materiales acompañantes y se puede despreciar el transporte de entropía. Como diferencia de potencial se obtiene $\Delta r = dE_{II}/dn - dE_I/dn = dW/dn$ independientemente de la magnitud y forma del cuerpo

$$\Delta r = M_m \cdot g \cdot \Delta h.$$

Para una diferencia de altura de un metro se tiene $\Delta r \approx 0,00018$ kJ/mol.

b) Para presión diferente (figura 62)

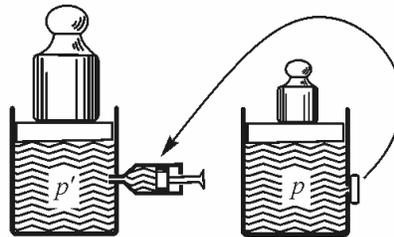


Figura 62.

Para extraer del recipiente de la derecha la cantidad de agua dn de volumen $V_m dn$, e introducirla en el de la izquierda, se debe aplicar el trabajo $dW = -p \cdot V_m \cdot dn + p' \cdot V_m \cdot dn$, siempre y cuando las diferencias de presión no sean muy grandes y por lo tanto se pueda considerar a V_m como constante. De otra manera, en el caso de transición de p a p' se debe considerar el trabajo de compresión dW' en la muestra dn . Nuevamente no nos debemos preocupar por la entropía. El que el cuerpo con agua cambie su volumen, es decir que se deforme, y por lo tanto ceda energía a las pesas o la tome de allí, carece de significado para la medición del trabajo, con lo cual se tiene

$$\Delta r = V_m \cdot \Delta p.$$

Para una diferencia de presión de 1 bar se tiene un $\Delta r \approx 0,0018$ kJ/mol.

c) Para temperatura diferente (figura 63)

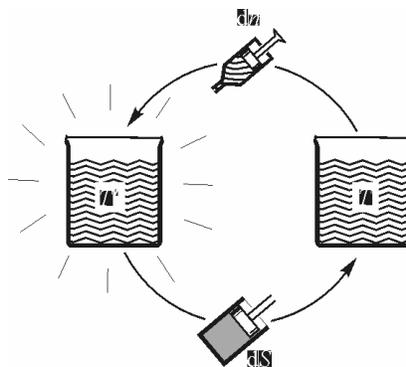


Figura 63.

Extraemos de la derecha la cantidad de agua dn . Con lo cual se tiene un flujo de entropía dado por $S_m \cdot dn$. Ahora no podemos mezclar agua caliente con agua fría, debido a que el proceso no es reversible. Con el objeto de elevar la temperatura de la muestra de T a T' , le suministramos una pequeña cantidad de entropía dS' del recipiente caliente mediante, por ejemplo, un dispositivo de pistón lleno de gas, con lo cual se gana el trabajo dW' . Después de esto se puede, cuidadosamente, dejar fluir el agua en el recipiente de la izquierda. Contrario a nuestra imposición para la medición, la entropía $S_m \cdot dn$ ha sido transportada de derecha a izquierda. Para un transporte en dirección contraria se debe realizar el trabajo $-S_m \cdot dn \cdot \Delta T$. Cuando las diferencias de temperaturas son pequeñas, se desprecia dW' , y el trabajo aplicado total es $dW = -S_m \cdot \Delta T \cdot dn$, de tal manera que para Δr se tiene:

$$\Delta r = -S_m \cdot \Delta T.$$

Para una desviación en la temperatura de alrededor de 1K se tiene un $\Delta r \approx -0,066$ kJ/mol.

d) Para diferentes entornos químicos (figura 64):

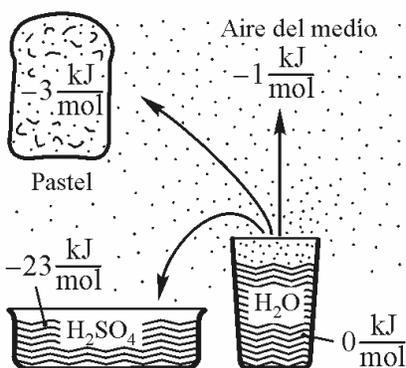


Figura 64.

Respecto al valor del potencial en un vaso de agua: el potencial en el aire con una humedad relativa del 60...70% (como lo que se encuentra en una habitación) es alrededor

de 1 kJ/mol más bajo, en un bizcocho fresco es del orden de 3 kJ/mol más bajo, y en ácido sulfúrico concentrado, el cual es una sustancia que extrae fuertemente el agua, es alrededor de 23 kJ/mol más bajo. Para el pan fresco, en donde el potencial es aproximadamente el mismo al del vaso de agua, este se seca cuando se deja en el aire de la habitación, mientras que un pedazo de biscocho pierde su propiedad crujiente mediante absorción de agua.

e) Valor absoluto.

Si se introducen 10^{-3} mol de agua en un recipiente de agua de 1 m^3 , manteniendo constantes la altura, el volumen, el contenido de entropía, etc., se obtiene un incremento en la masa de $\Delta m = 18,0153\dots \text{ mg}$, y la energía se incrementa en $\Delta E = \Delta m \cdot c^2 = 1,62 \cdot 10^{12} \text{ kJ/mol}$. Por lo tanto el valor absoluto de r es aproximadamente de $1,62 \cdot 10^{12} \text{ kJ/mol}$.

El resultado de que el agua fría tiene un potencial más alto que la caliente, es decir, que se propaga más fuertemente contradice aparentemente la experiencia que indica que ropa mojada se seca en la estufa, y que vapor de agua se precipita en el vidrio frío de la ventana. Hay que tener en cuenta que para estos casos, debido a la diferencia de temperatura, el flujo de corriente de materia se le superpone a una corriente de entropía, la cual provee la energía que se requiere para transponer el material en contra de la caída de potencial.

4.4. Acoplamiento del suministro de material con otros procesos

Un objeto al cual se le ha suministrado un material, en general incrementa su volumen, energía y contenido de entropía. Se puede también encorvar, retorcer, absorber o ceder otro material, cambiar el estado de carga y otros. De la descripción de tales procesos nos ocuparemos a continuación.

4.4.1 Exigencia de volumen y exigencia de entropía de un material; “masa molar”

Un cubo de gelatina, un bloque de madera, un bloque de granito, se agrandan cuando se mojan y se reducen cuando se secan. Este cambio de volumen se puede entender como la exigencia de espacio del agua en el cuerpo en cuestión. Si se agrega 1 cm^3 de agua a un litro de ácido sulfúrico concentrado, así como esta misma cantidad pero al ácido semiconcentrado, entonces el volumen se incrementa en el primer caso alrededor de $0,48 \text{ cm}^3$ y en el segundo alrededor de $0,97 \text{ cm}^3$. Por lo visto el agua no exige el mismo volumen aún cuando temperatura y presión permanezcan constantes y por lo tanto se requiere de una definición exacta para este concepto.

Es natural considerar la magnitud en la cual se dilata el cuerpo al agregar el material como la "exigencia de espacio". Siendo más estrictos, solo se permite un pequeño suministro $d n$, de tal manera que la composición del cuerpo no cambie muy fuertemente. La magnitud V_m

$= dV/dn$ se denomina Volumen del material en el cuerpo (volumen molar parcial). El subíndice m se refiere a la palabra “molar”. Queremos ahora considerar más exactamente las condiciones bajo las cuales el proceso total se realiza. Con el objeto de que no se tengan errores debido a la dilatación térmica, compresibilidad, electrostricción y similares, exigimos que presión, temperatura, intensidad de campo etc. permanezcan constantes y que simultáneamente no sean suministrados otros materiales. Por esta razón finalmente se define:

$$V_i \equiv \left(\frac{dV}{dn_i} \right)_{p, T, \dots, n_j},$$

en donde el subíndice i reemplaza la m general, con el fin de caracterizar el material que nos interesa. n_j representa el resto de materiales.

Hay que observar que la exigencia de espacio también puede ser negativa, en caso en que el volumen total excepcionalmente disminuya cuando un material penetra en un cuerpo. Con el objeto de estimar V_m se parte de que 1 mol de átomos en estado sólido requiere de 10 cm^3 aproximadamente, y que en estado gaseoso, a condiciones de medio ambiente, se requiere un volumen mil veces mayor. Para un cuerpo homogéneo, el cual solo consta de una única sustancia, se obtiene la exigencia de volumen de 1 mol de esta sustancia a partir del cociente del volumen total y de la cantidad de material allí contenida n , debido a que bajo las condiciones arriba dadas $V \sim n$:

$$V_m = \frac{V}{n} \quad \text{para un material puro.}$$

Cuando, al absorber un material, el volumen de un cuerpo aumenta, también lo hace, por regla general, su entropía. Sin embargo, este cambio no es igual a la entropía que se encuentra en el material añadido. Para mantener la temperatura constante, es preciso un intercambio adicional de entropía. Si se disuelve por ejemplo una cucharada de sal glauber ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), en un vaso de agua o también nitrato de sodio o de potasio, en un vaso de agua, la solución se vuelve tan fría que el vaso se empaña. Para conservar la temperatura en este caso se debe tomar entropía del medio. Esta entropía se entrega nuevamente, cuando las sales se precipitan de una solución sobresaturada, la cual se calentará significativamente (Fig. 65).

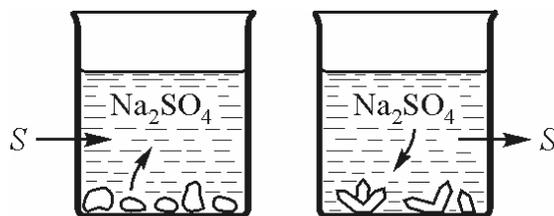


Figura 65

Una sustancia en un cuerpo tiene una entropía molar S_m diferente a la del estado puro. La magnitud S_m a saber S_i , entropía de la i -ésima sustancia (entropía molar parcial) se define de manera análoga como para V_i mediante la ecuación:

$$S_i \equiv \left(\frac{dS}{dn_i} \right)_{p,T,\dots,n_j}$$

En el caso de un cuerpo homogéneo formado solo por una sustancia, S_m está dado de manera análoga como V_m por el cociente entre la entropía total S y la cantidad total n :

$$S_m = \frac{S}{n} \quad \text{para un material puro,}$$

y se puede evaluar de manera aproximada a partir de V_m y de los resultados sobre la densidad de entropía, dados anteriormente. Si se evapora una sustancia y se mezcla con otras sustancias entonces S_m crece fuertemente.

Obviamente, de manera análoga se puede definir una energía E_i (molar parcial) $E_i = (dE/dn_i)_{p,T,\dots,n_j}$. Esta y algunas otras magnitudes (entalpía molar parcial, energía libre, entalpía libre etc.) que juegan un papel importante en la termodinámica usual, para nuestras consideraciones no tienen importancia y se puede prescindir de ellas. Debido a la relación de *Einstein* $m = E/c^2$ mediante E_i se le asigna a cada sustancia, una masa (molar parcial), $M_i = E_i/c^2 = (dm/dn_i)_{p,T,\dots,n_j}$. La desviación relativa de esta magnitud, en los diferentes estados de una sustancia, es tan pequeña que en la mayoría de las aplicaciones M_m se puede considerar como constante, y se puede hablar sencillamente de la masa $m = n \cdot M_m$ de una cantidad de sustancia n . Si se conoce la composición elemental de una sustancia, es decir la formula en bruto se puede calcular su masa molar de manera suficientemente exacta a partir de la suma de los valores M_i válidos para los elementos, “los pesos atómicos”. Las masas se pueden determinar de manera sencilla y muy exacta mediante pesaje. Dividiendo por la masa molar se obtienen las cantidades de materia. Este es el procedimiento usual para determinar n .

4.4.2 Ecuación principal y acoplamientos

Cuando a un cuerpo además de entropía se le agregan sustancias diferentes y su volumen varía, cambia entonces su contenido de energía debido al trabajo mecánico, térmico y químico en él realizado.

$$dE = (-p)dV + TdS + r_1 \underline{dn_1} + r_2 \underline{dn_2} + \dots + r_k \underline{dn_k}.$$

Para un cuerpo en un campo eléctrico o magnético, o para un cuerpo cargado o acelerado, etc., se tiene que al diferencial de la energía se le suman más términos, de los cuales aquí por sencillez prescindimos. En el caso de que procedamos de manera lenta y no se tenga desgaste o “consumo” de energía por las resistencias a la difusión, todos los trabajos serán recuperables, de tal manera que podemos considerar el sistema como elástico. Como las magnitudes p , T , y las n_i , son fácilmente medibles se eligen como variables independientes. Ya sabemos que V y S se acoplan con la cantidad de materia y además estas últimas acoplan entre si. Por eso podemos esperar que existan diversas relaciones entre las magnitudes principales, algunas de las cuales queremos discutir.

a) Acoplamiento entre V y n .

Cuando el volumen crece mediante suministro de una i -ésima sustancia, V_i es también positivo; entonces un incremento en la presión dificulta la absorción de la sustancia, y el potencial correspondiente r_i aumenta. Cuantitativamente se obtiene mediante la operación de volcado:

$$\left(\frac{dr_i}{dp}\right)_{T, n_i} = \left(\frac{dV}{dn_i}\right)_{p, T, n_i} = V_i.$$

V_i significa no solamente la exigencia espacial del i -ésimo material, sino también el coeficiente de presión de su potencial. En cuerpos sólidos y líquidos en donde r_i depende poco de la presión, r_i aumenta de manera lineal con p . Al contrario de los gases en donde la curva $r_i(p)$ se comporta aproximadamente de manera logarítmica y su comportamiento es más pendiente (Fig. 66).

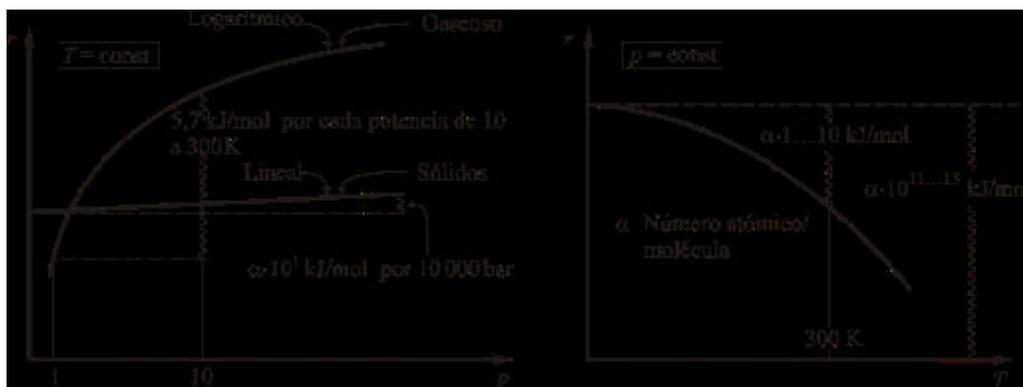


Fig. 66

b) Acoplamiento entre S y n .

S_i positiva significa que con el i -ésimo material entra simultáneamente entropía en el cuerpo. Un aumento de la temperatura incrementa no solamente a S sino que favorece la absorción de materia, es decir, disminuye el potencial en tanto que no se deje entrar materia ($n_i = \text{constante}$):

$$\left(\frac{dr_i}{dT}\right)_{p, n_i} = -\left(\frac{dS}{dn_i}\right)_{p, T, n_i} = -S_i.$$

De acuerdo a esto S_i representa, además de la exigencia entrópica del i -ésimo material, también al coeficiente de temperatura negativo de su potencial. Una vista general del comportamiento de r en función de T se tiene en la figura 66. La curva $r(T)$ comienza con una tangente horizontal, en tanto que la entropía para $T = 0$ desaparezca, como debería de ser, y luego decae, cada vez más rápido. Para gases y materiales en soluciones diluidas, disminuye más rápido al caso de sustancias condensadas puras debido a que su contenido de entropía es mayor.

c) Acoplamiento entre n_i y n_j .

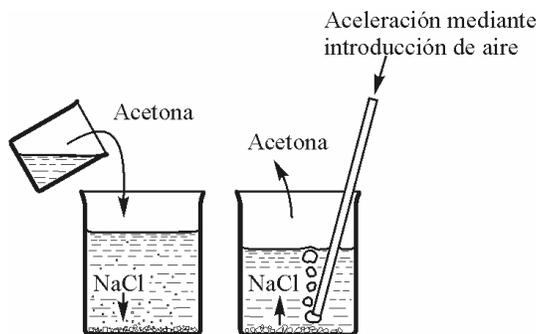


Figura 67.

Si se gotea acetona en una solución casi saturada de sal común, entonces la sal comienza a precipitarse y disolverse de nuevo a medida que se evapora la acetona (Fig. 67). Este es un ejemplo para un acoplamiento en sentido contrario, de dos cantidades de materia n_i , n_j . Un ejemplo de un acoplamiento en el mismo sentido es el que se da en un residuo pequeño de PbCl_2 en un vaso de agua, el cual se disuelve cuando se agrega KNO_3 (“efecto de salinizar”). Como medida de la intensidad de la interacción se tiene el incremento en el potencial originado por el segundo, o sea el coeficiente $\left(\frac{dr_i}{dn_j}\right)_{pTn_j}$.

Debido a la simetría del acoplamiento, la influencia inversa, es decir, el desplazamiento del segundo material por el primero, el cual designamos por $\left(\frac{dr_j}{dn_i}\right)_{pTn_i}$ es de igual magnitud, lo cual se puede demostrar de inmediato mediante la operación de volcado:

$$\left(\frac{dr_i}{dn_j}\right)_{pTn_j} = \left(\frac{dr_j}{dn_i}\right)_{pTn_i}$$

Cualitativamente se puede fácilmente mostrar el efecto contrario a partir de nuestro primer ejemplo: Se separa la acetona de una mezcla agua-acetona en proporción 1:1 como una capa sobre la solución al agregar sal común (“efecto de desalinización”).

En una sustancia que se tiene en forma pura como cuerpo homogéneo, no es difícil obtener r como función de p y T referida a un valor de referencia $r(p_o, T_o)$ debido a que tanto V_m como S_m son fácilmente medibles:

$$r = r(p_o, T_o) + \int_{p_o}^p V_m dp - \int_{T_o}^T S_m dT .$$

En otros casos, a menudo se busca ayuda mediante el examen de un cuerpo de composición más sencilla, que esté en equilibrio con el cuerpo estudiado y por lo tanto tiene los mismos potenciales. Así por ejemplo, se determina el potencial del agua en una solución de azúcar de la siguiente manera: Se determina el valor de r para el vapor de agua encima de la solución (en ausencia de aire). Este último se puede calcular como fue explicado anteriormente, ya que se trata de una sustancia pura.

4.5. Transformación de sustancias

Este aparte se dedica a las leyes que dominan los cambios químicos y las transformaciones entre las diferentes formas de estados de una sustancia.

4.5.1. Condición de Cambio.

Hasta ahora nuestras consideraciones han omitido el que en un cuerpo una sustancia no solo migra, sino que también químicamente cambia, proceso en el cual puede ser destruida o creada. Si debido a un proceso desaparece una pequeña cantidad de materia dn entonces forzosamente su energía potencial $r \cdot dn$ queda libre, siempre y cuando ella como tal no sea tomada por los productos de reacción. Como la energía liberada se consume en la producción de entropía y no es recuperable de nuevo, entonces r ejerce de cierto modo una influencia sobre la sustancia para que esta se destruya o de alguna manera se transforme. La magnitud r adquiere de este modo, el significado de “impulso a la autodestrucción”. Si la materia no hubiese de conservarse, se disolvería en la nada bajo esta influencia. Ya que valen leyes de conservación, la destrucción de una sustancia obliga la creación de otra. En el caso de cambios químicos, es decir cuando se excluyen transformaciones de los elementos, se tiene como una limitante adicional, que la cantidad de los elementos participantes deba permanecer invariante. Lo anterior se tiene en cuenta en la ecuación de la reacción mediante la exigencia de que el número total de los átomos de una clase sea siempre igual en los dos lados de la ecuación.

Por consiguiente, una reacción $A \rightarrow B$ solo se da de manera libre cuando la “tendencia a la destrucción” o “tendencia a la transformación” r_A , de la sustancia de partida, sea mayor a la del producto final $r_A > r_B$. Si en la reacción participan más sustancias como:



el "impulso de destrucción" total de las sustancias que desaparecen es mayor al impulso de destrucción de las sustancias que se crean. (El número de cambio ν_i para las sustancias de salida se tiene que tomar negativo: ($\nu_A = -1$, $\nu_B = -1$, $\nu_C = +2$). Así tenemos la condición:

$$r_A + r_B > r_C + r_C, \text{ esto es } \nu_1 r_1 + \nu_2 r_2 \dots < 0.$$

En el caso contrario, la reacción se da en el otro sentido. Como los potenciales de materia dependen de la presión, de la temperatura, de la composición etc. es muy posible que el cambio se de unas veces en una dirección y otras en la otra dirección.

Con el objeto de comprobar nuestro criterio sospechado consideramos el cambio de energía que acompaña el proceso. El avance de una reacción se describe usualmente mediante un número ξ , “contador de la reacción”, definido por la ecuación:

$$\Delta n_i = \nu_i \boldsymbol{x}$$

En esta ecuación Δn_i corresponde a la cantidad nueva de materia creada del i -ésimo material. En el caso en que ν_i sea negativo Δn_i representa un consumo de materia: $\boldsymbol{x} = 1$ mol describe la “unidad de cambio” para la cual en nuestro ejemplo, por cada 1 mol de A y B que se consuman se crean 2 moles de C. Cuando la reacción avanza en un pequeño

elemento $d\mathbf{x}$ la cantidad de sustancia se cambia en $dn_i = v_i d\mathbf{x}$, con lo cual en la destrucción de las sustancias de partida se libera la energía potencial $r_A \cdot d\mathbf{x} + r_B \cdot d\mathbf{x}$. Simultáneamente se requiere aportar el valor $r_C \cdot 2d\mathbf{x}$ para los productos que se crean, de tal manera que la cantidad de trabajo total requerido, el “trabajo de cambio” está dado por:

$$dW = (-r_A - r_B + 2r_C)d\mathbf{x}, \text{ o de manera más general } dW = (v_1 r_1 + v_2 r_2 + \dots)d\mathbf{x}.$$

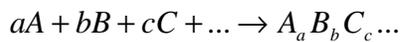
La reacción solo puede avanzar por impulso propio ($d\mathbf{x} > 0$) cuando se libera energía, es decir cuando dW es negativo. Para esto las expresiones en el paréntesis tienen que ser negativas, tal como lo habíamos sospechado desde un principio. La diferencia “potenciales de las sustancias finales”-“potenciales de las sustancias iniciales”, $-r_A - r_B + 2r_C$, es decir, $\sum v_i \cdot r_i$ suele llamarse de manera abreviada con el símbolo $\Delta_R r$, en donde R (R =reacción) en general se puede reemplazar por otros símbolos cuando se hace referencia a una transformación en especial. $-\Delta_R r$ representa el impulso de una reacción, lo cual es llamado “afinidad” A . $\Delta_R r$ representa el impulso de una reacción en sentido inverso. “Las condiciones de cambio” se pueden ahora escribir de manera sencilla:

$$\Delta_R r < 0 \quad \text{hacia delante,}$$

$$\Delta_R r = 0 \quad \text{equilibrio,} \quad \left(\Delta_R r \equiv \sum v_i r_i \right)$$

$$\Delta_R r > 0 \quad \text{hacia atrás.}$$

En la descripción de la propagación de una sustancia D , podemos sin cometer error fijar libremente el punto cero de su potencial, debido a que para el flujo de D solo es importante la diferencia Δr_D . Esto es cómodo para muchos cálculos. Tan pronto como consideramos cambios químicos, la libertad anterior solo la tenemos para los elementos químicos. Todas las demás sustancias son compuestos formados a partir de los elementos:



Para la formación a partir de los elementos, los cuales se encuentran en algún estado normalizado ($^\circ$) se requiere del trabajo:

$$W_m = r_{\text{mezcla}}^\circ - ar_A^\circ - br_B^\circ - cr_C^\circ - \dots \equiv \Delta_B r$$

Si se da el potencial r_i° de los elementos y si se mide $W_m = \Delta_B r$, entonces se fija $r_{\text{mezcla}}^\circ = \Delta_B r + a \cdot r_A^\circ + b \cdot r_B^\circ + \dots$ está fijado y ya no es arbitrario. Como por el contrario, en el caso de cálculos de la afinidad, los términos $a \cdot r_A^\circ + b \cdot r_B^\circ + \dots$ siempre se cancelan, lo que se muestra mejor a partir de un ejemplo, podemos entonces disponer de manera arbitraria sobre el valor r° . La diferencia de potencia $\Delta_B r$ de la sustancia pura, para 1.013 bar y 298K, respecto a los elementos que se encuentran de manera pura, en forma compacta y estable bajo las mismas condiciones de presión y temperatura está tabulada para muchas sustancias. Definiendo los valores r° de los elementos igual a cero, entonces las

magnitudes $\Delta_B r$ se identifican con los potenciales de materia r , lo cual simplifica la escritura y el análisis. Esta posibilidad desaparece tan pronto se presentan transformaciones de los elementos, debido a que en este caso hay que tener en cuenta la diferencia de potencial entre ellos.

4.5.2 Acoplamiento de V, S y \mathbf{x}

Consideremos ahora un cuerpo que contiene homogéneamente o no diferentes sustancias A_i , el cual puede ser comprimido y calentado, y en cuyo interior se presenta la reacción $\sum v_i A_i = 0$. El efecto de tal transformación es en últimas la misma de un intercambio de material con el medio, solo que los n_i no son ahora independientes, sino que están relacionados entre ellos mediante el número contador: $dn_i v_i \cdot d\mathbf{x}$. La ecuación principal del cuerpo, como consecuencia de esta correlación y debido a $\Delta_B r = -A$, toma la forma:

$$dE = -pdV + TdS + \sum r_i dn_i = (-p)dV + TdS + (-A)d\mathbf{x}.$$

Debido a esta relación podemos considerar a S , V y \mathbf{x} como acoplados elásticamente. Una parte de las magnitudes principales y adicionales son ya conocidas, como por ejemplo las

magnitudes $(dS/dT)_{p\mathbf{x}}$ que representa la capacidad entrópica usual \dot{C} , en donde el índice \mathbf{x} no significa otra cosa sino que el cuerpo no varía sus materiales. Otras magnitudes tales como $(dV/d\mathbf{x})_{pT}$ y $(dS/d\mathbf{x})_{pT}$, las cuales describen el cambio del volumen y del almacenamiento de la entropía durante la transformación respectivamente, las podemos calcular fácilmente a partir de la derivación por la regla de la cadena de $V(p, T, n_1(\mathbf{x}), n_2(\mathbf{x})...)$ y de la expresión correspondiente para S :

$$\left(\frac{dV}{d\mathbf{x}}\right)_{pT} = \left(\frac{dV}{dn_1}\right)_{pTn_2} \frac{dn_1}{d\mathbf{x}} + \left(\frac{dV}{dn_2}\right)_{pTn_1} \frac{dn_2}{d\mathbf{x}} + \dots = V_1 v_1 + V_2 v_2 + \dots$$

Este resultado se resume de la siguiente forma:

$$\left(\frac{dV}{d\mathbf{x}}\right)_{pT} = \sum v_i V_i \equiv \Delta_R V, \quad \left(\frac{dS}{d\mathbf{x}}\right)_{pT} = \sum v_i S_i \equiv \Delta_R S.$$

Con el objeto de abreviar la escritura se ha utilizado el símbolo Δ_R . Mediante la regla de volcado se obtiene además:

$$\left(\frac{dA}{dp}\right)_{T\mathbf{x}} = -\left(\frac{dV}{d\mathbf{x}}\right)_{pT} = -\Delta_R V, \quad \left(\frac{dA}{dT}\right)_{p\mathbf{x}} = \left(\frac{dS}{d\mathbf{x}}\right)_{pT} = \Delta_R S.$$

De ésta ecuación vemos lo que a partir de la representación empírica de acoplamiento hubiésemos concluido: En el caso de que el volumen y contenido de entropía se incrementen durante la reacción ($\Delta_R V > 0, \Delta_R S > 0$), esta última se impide, esto es, su

impulso A se reduce cuando se dificulte la dilatación o la absorción de entropía mediante incremento en la presión, o disminución de la temperatura exterior, respectivamente.

Consideremos la reacción en equilibrio ($A = 0$). Si se requiere que el equilibrio se conserve y que el cambio se impida a pesar de un incremento en la temperatura, entonces simultáneamente la presión debe aumentarse. Cuantitativamente se obtiene la siguiente relación para p y T (ecuación de *Clausius-Clapeyron* generalizada, esquema de cálculo: recortar respecto a p, T, \mathbf{x}):

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{A\mathbf{x}} = -\left(\frac{dA}{dT}\right)_{p\mathbf{x}} \bigg/ \left(\frac{dA}{dp}\right)_{T\mathbf{x}} = \left(\frac{dS}{d\mathbf{x}}\right)_{pT} \bigg/ \left(\frac{dV}{d\mathbf{x}}\right)_{pT} = \frac{\Delta_R S}{\Delta_R V}.$$

en donde $\Delta_R S \cdot d\mathbf{x}$ describe el incremento de entropía, cuando la reacción (con p, T fijos)

avanza en un $d\mathbf{x}$. La entropía $\dot{S} \cdot d\mathbf{x}$ absorbida del medio es menor, ya que la entropía $dW = -A \cdot d\mathbf{x}$, que se produce debido al consumo de la cantidad de trabajo liberado $|dW/T|$, debe restarse del valor $\Delta_R S \cdot d\mathbf{x}$. Referido a la unidad de cambio, la entropía total adquirida es:

$$\dot{S} = \Delta_R S - \frac{A}{T}.$$

$T \cdot \dot{S}$ representa, en el sentido tradicional al calor de reacción. Ya que resume dos contribuciones de orígenes muy distintos, es una magnitud poco característica. Anteriormente esto se tomó como una medida de la fuerza que motiva una transformación. El que el error no se haya notado de inmediato se debe a que el término $T \cdot \Delta_R S$ en la mayoría de los casos es muy pequeño comparado con A , y por tal razón el otro término coincide aproximadamente con A .

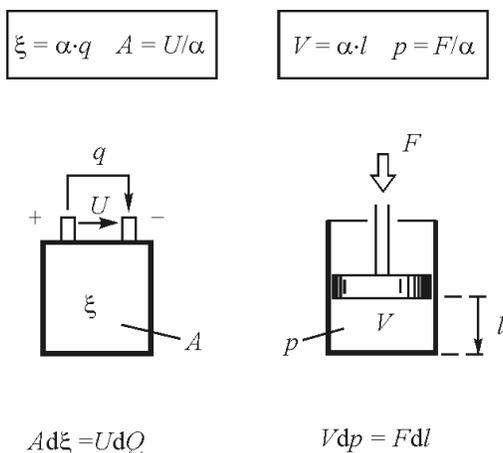


Figura 68.

Mientras que las coordenadas de trabajo S y V pueden, con algunos limitantes, ser elegidas de forma arbitraria, para la variación de \mathbf{x} se carece de una posibilidad análoga. Las celdas galvánicas constituyen una excepción, ya que el transporte de la carga Q de un proceso de

transformación interna está relacionada de manera rígida con el contador \mathbf{x} de la reacción, como a manera análoga lo están el volumen V de un cilindro de pistón con la posición l del cilindro (Fig. 68). La afinidad A se manifiesta como la tensión eléctrica U entre los bornes y se puede medir fácilmente como función de p , T y \mathbf{x} siempre y cuando se conozca el factor de proporcionalidad entre Q y \mathbf{x} —lo cual es análogo a como p en el cilindro se manifiesta como una fuerza F sobre la barra del pistón.

4.5.3. Transformaciones

Bajo esta palabra entendemos la transición de una sustancia de un estado a otro, en cierto modo como el cambio de una misma sustancia. Nos limitamos a considerar solo la influencia de la presión y la temperatura. Para cada estado de agregación y para cada modificación de una sustancia, $r(p, T)$ tiene un comportamiento diferente (Fig. 69, línea continua). Estable es aquella forma que corresponde al potencial mínimo, es decir, utilizando una expresión popular, a la forma “más pobre en energía”. En el ejemplo representado se tiene por debajo de T_U que la fase I es estable y por encima lo es la fase II, mientras que la forma III no debería existir.

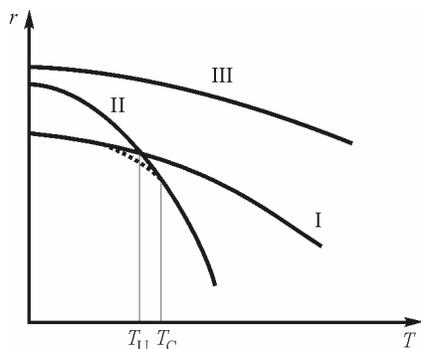


Figura 69.

Sin embargo, se puede dar que esta última se concrete, por ejemplo, a través de una transformación química cuando su velocidad de formación para este proceso sea mayor a la de sus competidores. Ella pasa más o menos rápido a las formas estables “pobres en energía”.

La posición del punto de transición, a una presión dada, se da por la ecuación:

$$r_I = r_{II}.$$

A esta temperatura, la estructura de la fase I es inestable y pasa a la de II. Esta transición está asociada a un salto discontinuo de las propiedades. El contenido de la entropía, y generalmente también el volumen, aumentan (Fig. 70 izquierda curva punteada). En el caso de un proceso de fundido, los cuales acá pueden sin lugar a dudas ser considerados, se tiene por ejemplo para el salto de la entropía, en el caso de sustancias monoatómicas, aproximadamente 10 J/K por mol (la regla de *Richard*) y un salto promedio en el volumen de 3%. Para evaporar un mol de una sustancia a un bar se requiere la cantidad de entropía de 100 J/K aproximadamente (regla de *Pictet-Trouton*).

La capacidad de entropía $\dot{C}_m = (dS_m/dT)_p$ está degenerada en el punto de transición. Se tiene una singularidad (comparar Fig. 70 a la derecha curva punteada). Por lo demás las curvas comienzan en cero o un poco por encima y crecen como $\sim T^2$ (ley de *Debey*). El valor más alto para materiales sólidos se alcanza para $\theta/4$, en donde θ es la temperatura característica de *Debey*, la cual está entre 100 y 500K. Hacia altas temperaturas la capacidad entrópica se aproxima en el límite a una hipérbola, la cual depende fundamentalmente del número de átomos y no de la clase de átomo o del estado de ligadura (regla de *Dulong-Petit* y *Kopp-Neumann*).

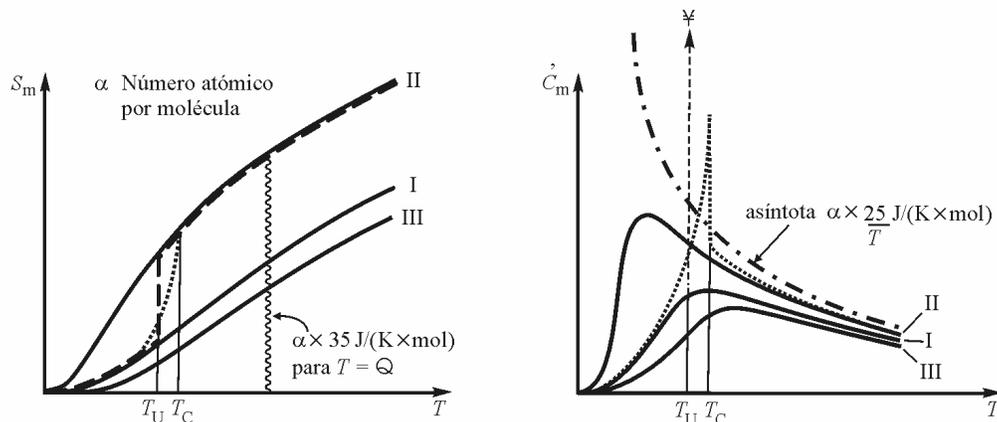


Figura 70

Un incremento en la presión cambia el potencial químico, y por lo tanto se tiene un corrimiento en la temperatura de transición. Si al principio se tiene el equilibrio, es decir, $r_I = r_{II}$, entonces después de un incremento de la presión en dp , que provoca incrementos distintos $V_I \cdot dp$ y $V_{II} \cdot dp$ respectivamente, en el potencial, también la temperatura cambiará en dT , para restablecer la igualdad de potenciales:

$$r_I + V_I dp - S_I dT = r_{II} + V_{II} dp - S_{II} dT .$$

De acá se tiene de forma inmediata que $0 = \Delta_u V \cdot dp - \Delta_u S \cdot dT$ ó

$$\frac{dT_u}{dp} = \frac{\Delta_u V}{\Delta_u S} \quad \text{Ecuación de [Clausius].- Clapeyron.}$$

4.5.4. Transiciones I

La transición de un material de una estructura a otra, mediante un incremento en la temperatura, no siempre sucede en forma de salto, sino que a veces se inicia con mucha anterioridad. La curva de S_m no muestra un salto sino que asciende lentamente casi hasta llegar a la perpendicular, y a la temperatura T_C , llamada punto de Curie de la transición,

pasa mediante un codo a la curva S_m a una segunda fase. La curva \dot{C}_m , la cual se obtiene a

partir de la derivada de la curva de S_m , muestra un comportamiento con la forma λ , la cual le da el nombre a este fenómeno. Esta clase de transición se presenta cuando entre las dos fases existen formas estables de transición, las cuales poseen todavía potenciales más bajos que los de las dos formas fundamentales (Fig. 69 y 70 curvas punteadas).

En el caso de una transición normal, por ejemplo la transición de una red cúbica centrada en el cuerpo a una red cúbica centrada en las caras, se tiene que todos los posibles estados intermedios son “más ricos en energía”, y por lo tanto inestables. De tal manera que en el punto de transición, una estructura “salta” a la otra.

Las transiciones λ se encuentran cuando desaparecen superestructuras o, en el caso del ferromagnetismo, en el punto de *Curie*. El fuerte ordenamiento inicial de los motivos se pierde primero lentamente con el incremento en la temperatura, luego más rápidamente debido a que las fuerzas que mantienen la estructura se debilitan por el aumento en el desorden y se rompen del todo en el punto de *Curie*.

4.6. Cuerpos homogéneos.

Los cuerpos materiales tienen una propiedad notable con muchísimas consecuencias. De acuerdo a la experiencia, teniendo cuidado(!), ellos se pueden fraccionar en partes y nuevamente formarse a partir de estas (Fig. 71), sin que para tal fin se requiera de una cantidad significativa de trabajo. Aquí no se considera la parte insignificante que se requiere para la formación de las nuevas superficies ni la contribución de la gravedad requerida para cuerpos grandes como la tierra, ni se consideran campos externos.

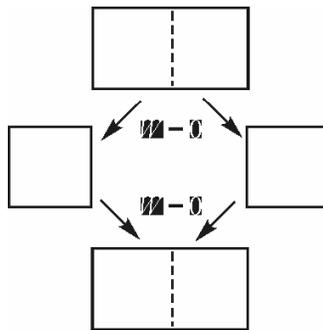


Fig. 71

Que esta particularidad no sea evidente, se puede ver para el caso de un dominio cargado, y por lo tanto objetos cargados, los cuales no tienen la propiedad referida. Si para un cuerpo homogéneo constituido por varias sustancias A_i , se aumentaran a veces todas las sustancias n_i , así como la entropía S y el volumen V , en esta misma proporción, entonces su energía debe aumentar en a veces, debido a que podemos suponer que el cuerpo está constituido por a fracciones iguales cada una con la misma energía. Formalmente podemos describir este comportamiento mediante la ecuación:

$$E(a, V, aS, an_1, an_2, \dots) = aE(V, S, n_1, n_2, \dots).$$

Con el objeto de describir las consecuencias de esta relación, es ventajoso ampliar nuestras herramientas matemáticas.

4.6.1. Grado de una magnitud.

Funciones con la propiedad de que un factor a , común a todos los argumentos, puede ser extraído del paréntesis potenciándolo a g :

$$f(ax_1, ax_2, \dots) = a^g f(x_1, x_2, \dots),$$

se denominan homogéneas de grado g . En este sentido es una función homogénea de grado 2 (conforme a términos cuadráticos) por ejemplo, $f(x, y) = x^2 + 3xy + y^2$, mientras que la función $f(x, y) = 1/x + 1/y$ es de grado -1 (ya que $1/ax + 1/ay = a^{-1}(1/x + 1/y)$), mientras que la función de energía arriba mencionada es “lineal homogénea” ($g = 1$).

Consideremos un sistema elástico con las coordenadas de trabajo x_1, x_2, \dots, x_n y una serie de magnitudes y, z, \dots , las cuales dependen de x_i . Aunque solo se trata de relaciones matemáticas, escogemos un lenguaje físico con el objeto de facilitar a los no muy expertos en matemáticas, la aplicación que se hará más tarde. Cuando para la magnitud $y = f(x_1, \dots, x_n)$ se tiene que la función f es homogénea de grado g , se dice abreviando que y misma es de grado g . Como cada una de las x_i aumenta a veces en el caso en que las x sean multiplicadas por a , entonces para la x_i también se tiene $g = 1$.

Además de x_1, x_2, \dots, x_n es ventajoso utilizar como variables independientes otras magnitudes z_1, z_2, \dots, z_n , las cuales tienen el grado g_1, \dots, g_n . Una variable cualquiera $y = h(x_1, \dots, x_n)$ de grado g se puede escribir también en la forma $y = F(z_1, \dots, z_n)$, en la cual F no necesita ser una función homogénea.

En vez de ello es válida la notable relación – quien no se interese por la derivación de las reglas, puede hacer caso omiso del siguiente texto-:

$$F(a^{g_1} z_1, \dots, a^{g_n} z_n) = a^g \cdot F(z_1, \dots, z_n).$$

Con el objeto de comprobar la relación anterior se requiere expresar las z_i en función de las x_i , o sea $z_i = f_i(x_1, \dots, x_n)$, y tener en cuenta que las funciones f_i y h deben ser homogéneas:

$$\begin{aligned} F(a^{g_1} z_1, \dots, a^{g_n} z_n) &= F(f_1(ax_1, \dots, ax_n), \dots, f_n(ax_1, \dots, ax_n)) \\ &= h(ax_1, \dots, ax_n) = a^g \cdot h(x_1, \dots, x_n) = a^g \cdot F(z_1, \dots, z_n). \end{aligned}$$

El grado de una magnitud compuesta por varias otras se puede obtener fácilmente de la siguiente regla, la cual es parecida a las leyes de potencias. Si u, v, w tienen el grado s, s, t entonces $u + v, u \cdot w, u/w$ tienen el grado $s, s + t, s - t$. Las constantes tienen grado cero y la derivada $(dy/dz_i)_{z_i}$ tiene el grado del cociente y/z_i .

Con el objeto de discutir la última afirmación derivamos con respecto a z_i la ecuación (+) correspondiendo a $y = F(z_1 \dots z_n)$, y se dividen los dos lados por a^{g_i} obteniéndose, cuando se usa F_i en vez de $(dF/dz_i)_{z_i}$:

$$F_i(a^{g_1} z_1 \dots a^{g_n} z_n) = a^{g-g_i} \cdot F_i(z_1 \dots z_n).$$

Expresando finalmente z_i , de nuevo mediante $f_i(x_1 \dots x_n)$ se reconoce que F_i , como se afirmó, tiene el grado $g-g_i$.

Aplicando esto a nuestro cuerpo homogéneo se tiene que además de E también V , S , n_i , m , etc., así como todas las magnitudes “proporcionales a la cantidad” (que crecen proporcionalmente con volumen, cantidad de entropía, cantidad de sustancia) son de grado 1, mientras que las fuerzas correspondientes a las coordenadas de trabajo $y_i = (dE/dx_i)_{x_i}$ son de grado 0, es decir, “independiente de la cantidad”.

La última afirmación es, en últimas, la que importa. Esta significa que presión, temperatura y potenciales de materia, solo dependen de las proporciones mutuas de S , V , y n_i . Aún en el caso que el dominio se reduzca a un punto, y que la constitución del cuerpo por fuera cambie arbitrariamente, p , T y r_i permanecen fijos en la posición prevista, en tanto que las proporciones mencionadas se mantengan fijas en ese sitio. El potencial eléctrico se comporta en este caso, de una manera totalmente diferente, en tanto que su valor no solamente se fija por el estado del lugar, sino que también se determina por las cargas lejanas.

Es conveniente prescindir de la forma y tamaño del dominio e introducir magnitudes para la composición local de la materia, y expresar p , T , r_i , como funciones de esas variables. Lo más usual es referir V , S , n_i , así también como E y otras magnitudes proporcionales a la cantidad de un pequeño sector, al volumen o a la cantidad total de todas las sustancias $n = \sum n_i$ del pequeño sector mencionado. Con ello se obtiene en el primer caso la densidad de entropía C_S , la densidad de energía C_E ,... y la concentración C_i (“densidad de materia”) de cada sustancia. En el segundo caso, al contrario, se obtiene el volumen promedio \bar{V} (molar), la entropía promedia \bar{S} , y la cantidad o fracciones molares x_i de las sustancias:

$$\left(\frac{V}{V} \equiv 1 \right), \quad \frac{S}{V} \equiv C_S, \dots, \frac{n_i}{V} \equiv C_i;$$

$$\frac{V}{n} \equiv \bar{V}, \quad \frac{S}{n} \equiv \bar{S}, \dots, \frac{n_i}{n} \equiv x_i.$$

Todas las nuevas magnitudes que se han introducido tienen grado cero. Se destaca que la suma de todas las x_i siempre debe ser igual a 1, de tal manera que no todas ellas se escogen arbitrariamente. El número de variables independientes en los dos casos se disminuye en uno.

4.6.2. Fraccionamiento de una magnitud.

Una variable $y = F(z_1 \dots z_n)$ de grado g se puede fraccionar en varios términos de una manera determinada:

$$g \cdot y = g_1 z_1 \left(\frac{dy}{dz_1} \right)_{z_1} + \dots + g_n z_n \left(\frac{dy}{dz_n} \right)_{z_n} .$$

Cuando se realiza este procedimiento se dice que “y se fracciona respecto a z_i ”.

Esta relación se obtiene a partir de la ecuación (+) mediante derivación de acuerdo a la ley de la cadena respecto de a , de los términos que están a la derecha y a la izquierda del signo de igualdad considerados como funciones de las variables a :

$$\sum g_i z_i a^{g_i-1} \cdot F_i(a^{g_1} z_1 \dots a^{g_n} z_n) = g a^{g-1} \cdot F(z_1 \dots z_n) .$$

Más tarde haremos $a=1$. Fraccionando el volumen $V(p, T, n_1, n_2 \dots)$ de nuestro cuerpo homogéneo, se tiene de acuerdo a la fórmula anterior:

$$V = 0 + 0 + n_1 \left(\frac{dV}{dn_1} \right) + n_2 \left(\frac{dV}{dn_2} \right) \dots = \sum n_i V_i .$$

Un resultado análogo se encuentra para la entropía S y, de igual manera, para la energía, la masa y otras magnitudes proporcionales a la cantidad, cuando se fraccionan respecto a las mismas variables:

$$V = \sum n_i V_i ; \quad S = \sum n_i S_i ; \quad m = \sum n_i M_i ; \dots .$$

Esta ecuación no significa otra cosa más que, para el cuerpo, el volumen total, el contenido total de la entropía, el contenido total de la masa, etc., se compone aditivamente a partir del volumen, entropía, masa, etc., de cada una de las sustancias que lo componen. Si el cuerpo solo está compuesto por una única sustancia, se tiene:

$$V = nV_m ; \quad S = nS_m ; \quad m = nM_m ; \dots .$$

Esta relación ya la habíamos mencionado en el numeral 4.4.1.

Mediante el fraccionamiento de E respecto a $V, S, n_1, n_2 \dots$ se obtiene una fórmula bien importante dada por:

$$E = V \left(\frac{dE}{dV} \right)_{S, n_1, n_2, \dots} + S \left(\frac{dE}{dS} \right)_{V, n_1, n_2, \dots} + n_1 \left(\frac{dE}{dn_1} \right)_{V, S, n_2, \dots} + n_2 \left(\frac{dE}{dn_2} \right)_{V, S, n_1, \dots} + \dots ,$$

esto es:

$$E = -pV + TS + r_1 n_1 + r_2 n_2 + \dots$$

Aquí aparece la energía total, fraccionada en volumen, entropía, y en diferentes sustancias. Efectuando el diferencial $d(E - E)$ se obtiene la relación de *Gibbs-Duhem*, para lo cual el primer E se parte como arriba y para calcular el segundo dE se parte de la ecuación

principal. En la relación de *Gibbs-Duhem*, las coordenadas de trabajo y las fuerzas han intercambiado su papel.

$$d(E - E) = -Vdp + SdT + n_1 dr_1 + n_2 dr_2 + \dots = 0$$

4.6.3. Reducción de coeficientes

El número de términos que se requieren para describir completamente un sistema de n componentes $(n+1)n/2$ se disminuye en n para un sistema en el cual la energía es una función lineal homogénea de las coordenadas de trabajo. Esta afirmación no la demostraremos, y más bien a partir de un ejemplo mostraremos todas las derivadas de las magnitudes principales con p, T, n_1, n_2 , como variables independientes. Como ejemplo se considera un cuerpo homogéneo compuesto por dos sustancias ($n=4$). Partiendo de la ecuación principal:

$$dE = -pdV + TdS + r_1 dn_1 + r_2 dn_2,$$

se tiene:

$$\begin{array}{cccc} \left(\frac{dV}{dp}\right)_{Tn_1n_2} & \left(\frac{dV}{dT}\right)_{pn_1n_2} & \left(\frac{dV}{dn_1}\right)_{pTn_2} & \left(\frac{dV}{dn_2}\right)_{pTn_1} \\ \left(\frac{dS}{dp}\right)_{Tn_1n_2} & \left(\frac{dS}{dT}\right)_{pn_1n_2} & \left(\frac{dS}{dn_1}\right)_{pTn_2} & \left(\frac{dS}{dn_2}\right)_{pTn_1} \\ \left(\frac{dr_1}{dp}\right)_{Tn_1n_2} & \left(\frac{dr_1}{dT}\right)_{pn_1n_2} & \left(\frac{dr_1}{dn_1}\right)_{pTn_2} & \left(\frac{dr_1}{dn_2}\right)_{pTn_1} \\ \left(\frac{dr_2}{dp}\right)_{Tn_1n_2} & \left(\frac{dr_2}{dT}\right)_{pn_1n_2} & \left(\frac{dr_2}{dn_1}\right)_{pTn_2} & \left(\frac{dr_2}{dn_2}\right)_{pTn_1} \end{array}.$$

Debido a la regla de volcado, se pueden despreciar los términos que están por debajo de las rectas diagonales. Los términos que están en la última columna no se consideran debido a que se obtienen de los fraccionamientos de V, S, r_1, r_2 , respecto a p, T, n_1, n_2 cuando se solucionan las ecuaciones para las magnitudes buscadas:

$$V = n_1 \left(\frac{dV}{dn_1}\right)_{pTn_2} + n_2 \left(\frac{dV}{dn_2}\right)_{pTn_1}, \dots, 0 = n_1 \left(\frac{dr_1}{dn_1}\right)_{pTn_2} + n_2 \left(\frac{dr_1}{dn_2}\right)_{pTn_1}, \dots$$

4.7 Leyes asintóticas en el caso de dilución grande

Cuando a un cuerpo se le extrae toda su entropía, su temperatura disminuye a 0 K. ¿Cómo se comporta en comparación a lo anterior, el potencial de materia de una sustancia en un cuerpo, cuando su cantidad en el interior disminuye continuamente? Se puede mostrar que en este caso se tiene una ley general independiente del tipo de material. De esta ley se puede partir para la descripción de gases diluidos y soluciones.

4.7.1 Ley límite para potencial de materia

Sabemos de antemano que con la disminución de la cantidad de un material distribuido en un cuerpo se presenta una caída del potencial correspondiente. Al comienzo la caída tiene un comportamiento irregular pero con el incremento en la dilución se hace cada vez más regular: Cada vez que n disminuye en una potencia de diez, entonces r disminuye en la misma cantidad, no importando qué material o en qué cuerpo sea considerado (Figura 72). En una representación logarítmica para n , todas las curvas $r(n)$ para n pequeños se comportan como líneas paralelas. La pendiente de las rectas depende solamente de la temperatura, y es proporcional respecto a esta, mientras que el corte en la ordenada se ve influenciado por la composición y estado del cuerpo, así como del tipo de material. Por esta razón se puede escribir, de manera general, para los potenciales:

$$r = r_0 + RT \cdot \ln \frac{n}{n_0}$$

en donde n_0 es un valor arbitrario de referencia, R una constante universal característica con el valor

$$R = 8,314 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$$

y r_0 un término que depende de n , pero al contrario del segundo sumando siempre permanece finito para sistemas finitos, en los cuales el volumen no desaparece .

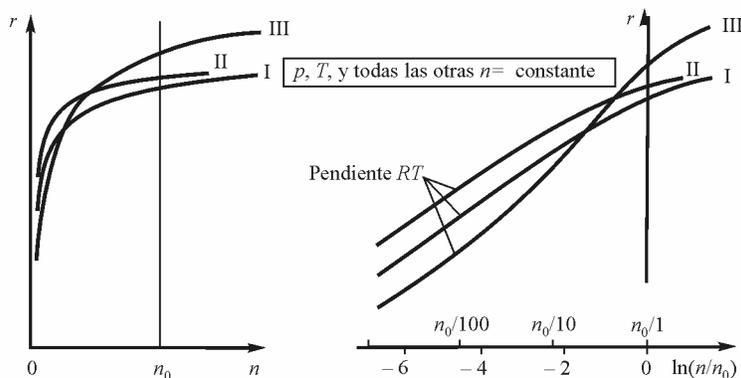


Figura 72

Podemos considerar como caso particular de la ley anterior, la afirmación de que $r \rightarrow -\infty$ para $n \rightarrow 0$ en sistemas finitos con $T > 0$, lo cual nos recuerda la ley límite para la entropía cuando el sistema se aproxima al cero absoluto (compare con el numeral 2.4). Aquí también son válidas excepciones parecidas a las anteriores. Cuando un material no es lo suficientemente movable, este no se puede separar de un cuerpo, es decir permanece “encerrado”, aun en el caso de que el potencial afuera sea arbitrariamente bajo. El valor en el interior no se puede dar mediante una medida – de igual manera a como la temperatura T para el caso de confinamiento de la entropía-.

Como a menudo consideramos derivadas de la magnitud r , vamos a tratarlas brevemente. La más importante de ellas es la derivada respecto a n bajo alguna condición adicional a :

$$\left(\frac{dr}{dn}\right)_a = \left(\frac{dr_0}{dn}\right)_a + \frac{RT}{n}.$$

Para n pequeño el primer término es despreciable respecto del segundo, el cual crece rápidamente. La derivada respecto a T

$$\left(\frac{dr}{dT}\right)_a = \left(\frac{dr_0}{dT}\right)_a + R \cdot \ln \frac{n}{n_0},$$

representa la exigencia de la entropía S_m de un material en el cuerpo, mientras presión y cantidad de materia permanezcan constantes, $a=(p, n, n' \dots)$. Debido al segundo sumando S_m aumenta cuando la dilución se incrementa aunque de manera lenta, sobre todos los límites. Como r_0 bajo las condiciones mencionadas permanece finito, entonces lo mismo es válido para todas las derivadas. Aunque existen casos para los cuales dr_0/dr para $n \rightarrow 0$ aumenta de manera ilimitada, la inclinación es tan lenta que ésta contra RTn no tiene mayor peso.

4.7.2 Propiedades de gases diluidos

Para el estado gaseoso de la materia se pueden derivar una serie de propiedades a partir de la ley asintótica antes mencionada. De estas queremos discutir algunas. Para tal fin consideramos un volumen V en el cual cantidades pequeñas n_i de uno o varios materiales A_i se encuentran homogéneamente distribuidos, es decir una mezcla de gases diluidos. Como ecuación principal consideramos:

$$dE = -pdV + TdS + r_1dn_1 + r_2dn_2 + \dots .$$

Si se agrega una cantidad pequeña dn_i de uno de los materiales a un V fijo y conservando la temperatura T , entonces la presión se incrementa en el interior en $dp = \left(\frac{dp}{dn_i}\right)_{VTn_j} \cdot dn_i$, en donde la derivada tiene el valor constante

$$\left(\frac{dp}{dn_i}\right)_{VTn_j} = -\left(\frac{dr_i}{dV}\right)_{Tn_i} = \sum_j \frac{n_j}{V} \left(\frac{dr_j}{dn_j}\right)_{pTn_j} \approx \frac{RT}{V}.$$

A continuación explicaremos el método de cálculo. Al primer cociente diferencial le aplicamos la ley de volcado, el segundo se calcula con la ayuda del fraccionamiento de r_i respecto a T, V, n_1, n_2, \dots

$$0 \cdot r_i = V \left(\frac{dr_i}{dV} \right)_{T, n_i} + n_1 \left(\frac{dr_i}{dn_1} \right)_{VT, n_i} + n_2 \left(\frac{dr_i}{dn_2} \right)_{VT, n_2} + \dots$$

Lo anterior se puede hacer ya que el cuerpo es homogéneo. Con el objeto de calcular las derivadas de las sumatorias colocamos $r_i = r_{i0} + RT \ln(n_i/n_0)$ y obtenemos

$$j = i : \left(\frac{dr_i}{dn_i} \right)_{VT, n_i} = \left(\frac{dr_{i0}}{dn_i} \right)_{VT, n_i} + \frac{RT}{n_i}; \quad j \neq i : \left(\frac{dr_i}{dn_j} \right)_{VT, n_j} = \left(\frac{dr_{i0}}{dn_j} \right)_{VT, n_j}.$$

Para n_j pequeño el término RT/n_i sobrepasa en tamaño a todos los demás, de tal manera que solo se requiere considerar este término, así como ocurrió arriba.

Considerando el espacio totalmente vacío – presión en el interior cero- y suministrando paso a paso las cantidades de materia n_1, n_2, \dots entonces p aumenta cada vez en $n_i RT/V$ de tal manera que para la presión al final se tiene $p = (n_1 + n_2 + \dots) \cdot RT/V$. Simplificando el paréntesis con n se tiene:

$$pV = n \cdot RT.$$

Esta es la ley universal o ley ideal de los gases. Los términos de la presión $p_i = n_i \cdot RT/V$ son “presiones parciales” de cada una de las componentes gaseosas. Como R fue conocida por primera vez a través de esta ley, el nombre usual “constante universal del los gases” no es de extrañar. Esta ley que solo es válida para gases de densidad baja puede utilizarse con buen éxito o con buenos resultados para cálculos aproximados. Es completamente independiente del tipo de materiales considerados. Así por ejemplo se exige que un mol de una sustancia arbitraria ocupe el mismo volumen $V_i (dV/dn_i)_{p, T, n_i} = RT/p$, el cual corresponde a 24 litros, bajo condiciones de medio ambiente. En la figura 38 se representa la superficie $V(p, T)$.

Una información tan completa como la obtenida sobre el volumen no se puede obtener para el contenido de entropía, por lo tanto, necesitamos recurrir a otras fuentes. A continuación nos limitamos a un material puro. Como un hecho empírico consideramos adicionalmente, que las capacidades entrópicas \dot{C} a temperaturas promedias son proporcionales a $1/T$ para gases diluidos cuyas moléculas están compuestas por unos pocos átomos y que T multiplicado por la capacidad térmica es constante.

En el caso de moléculas monoatómicas se tiene para \dot{C} , referido a un mol, $5/2 RT$. En el caso de moléculas multiatómicas se tiene $7/2 RT$ cuando los átomos están sobre una recta, y $8/2$ de RT cuando esta recta se doble formando un ángulo. \dot{C}_V es siempre menor que \dot{C} en $n \cdot R/T$:

$$\dot{C} - \dot{C}_V = n \frac{R}{T},$$

la cual se puede calcular inmediatamente cuando se recorta respecto a p , T , n y utilizando como ayuda la ley de los gases $V = nRT / p$:

$$\left(\frac{dS}{dT}\right)_{pn} - \left(\frac{dS}{dT}\right)_{Vn} = \left(\frac{dS}{dp}\right)_{Tn} \cdot \left(\frac{dp}{dT}\right)_{Vn} = -\left(\frac{dV}{dT}\right)_{pn} / \left(\frac{dV}{dp}\right)_{Tn} = -\left(\frac{nR}{p}\right)^2 / \left(\frac{-nRT}{p^2}\right).$$

Cuando se da la entropía en un punto de referencia (p_0 , T_0), entonces esta se puede calcular fácilmente en cualquier otro punto (p , T), ya que se tiene

$$dS = \left(\frac{dS}{dp}\right)_{Tn} dp + \left(\frac{dS}{dT}\right)_{pn} dT = -\left(\frac{dV}{dT}\right)_{pn} dp + \frac{C}{T} dT = -\frac{nR}{p} dp + \frac{C}{T} dT,$$

y mediante integración en el caso de que C sea constante resulta:

$$S = S_0 - R \cdot \ln \frac{p}{p_0} + C \cdot \ln \frac{T}{T_0}.$$

Una imagen de la superficie $S(p, T)$ se da en la figura 39.

La energía E de gases diluidos a una temperatura dada no depende del volumen y por lo tanto tampoco de la presión. Si derivamos la ecuación principal con T y n_i fijos respecto a V (se divide por dV) y considerando que debido a la ley $(dp/dT)_{Vn} = p/T$ se tiene

$$\left(\frac{dE}{dV}\right)_{Tn} = T \cdot \left(\frac{dS}{dV}\right)_{Tn} - p = T \cdot \left(\frac{dp}{dT}\right)_{Vn} - p = 0.$$

Como a través V_m y $-S_m$ se conocen los coeficientes de presión y temperatura dr , entonces $r(p, T)$ se calcula a partir de un punto de referencia r_0 . Para la dependencia en la presión y debido a $V_m = RT / p$ se obtiene por ejemplo la ecuación sencilla:

$$r = r_0 + \int_{p_0}^p V_m dp = r_0 + RT \cdot \ln \frac{p}{p_0}.$$

4.7.3. Potencial de materia en mezclas

Como caso ideal del comportamiento del potencial r de un material en una mezcla homogénea se considera el siguiente comportamiento

$$r = r^{\circ} + RT \cdot \ln x.$$

(x = fracción molecular, r° = potencial del material puro). Como para x pequeño, la fracción molar es proporcional a la cantidad de materia, entonces el comportamiento considerado no contradice la ley asintótica para r . Desviaciones de este comportamiento se tienen en cuenta mediante factores de corrección finitos o agregando términos adicionales:

$$r = r^{\circ} + RT \cdot \ln(fx) \quad \text{o} \quad r = r^{\circ} + RT \cdot \ln x + r^+.$$

$a = f \cdot x$ es la llamada actividad, en cierta manera la fracción de la cantidad de materia que participa, f es el coeficiente de actividad y r^+ es el potencial adicional.

El requerimiento de volumen y entropía en una mezcla, como se sabe, se obtiene mediante la derivada de r respecto a p y T , manteniendo constante la composición. Si partimos de la representación para r dada a la derecha, y abreviamos adecuadamente las derivadas de los términos r° y r^+ , se tiene:

$$-V_m = \overset{\circ}{V}_m + \overset{+}{V}_m, S_m = \overset{\circ}{S}_m - R \cdot \ln x + \overset{+}{S}_m.$$

En el caso de una mezcla de varios materiales A_i con las cantidades n_i , se tienen los valores para volumen y entropía antes de la mezcla $\sum n_i \cdot \overset{\circ}{V}_i$ y $\sum n_i \cdot \overset{\circ}{S}_i$. Después de la mezcla se tiene $\sum n_i \cdot V_i$ y $\sum n_i \cdot S_i$. Las diferencias, “volumen de mezcla” $\Delta_M V$ y “entropía de la mezcla” $\Delta_M S$ son:

$$\Delta_M V = \sum n_i \overset{+}{V}_i, \Delta_M S = \sum n_i \overset{+}{S}_i - R \cdot \sum n_i \ln x_i.$$

Para materiales en solución mutua, los cuales satisfacen la curva ideal (como es el caso de los gases diluidos, diferentes isótopos de un mismo elemento, agua pesada y liviana) el potencial adicional r^+ desaparece y por lo tanto también el “volumen adicional” $\overset{+}{V}$ y la “entropía adicional” $\overset{+}{S}$. Por lo anterior la mezcla no cambia el volumen así como tampoco toma o entrega entropía del medio, su temperatura permanece constante como si se hubiesen mezclado diferentes partes del mismo material. Por esta razón tales mezclas se denominan “ideales”. En realidad se cumple $\Delta_M V = 0$ pero no $\Delta_M S$, ya que permanece el término $-R \cdot \sum n_i \cdot \ln x_i$, que debido a $x_i < 1$ siempre es positivo. El requerimiento de entropía total se ha incrementado de tal manera que la mezcla debería enfriarse si de afuera no se suministra entropía. El que este no sea el caso se debe a que al mezclar, debido a la caída del potencial de materia, se libera energía produciéndose tanta entropía de tal manera que el faltante se compensa. El trabajo de pérdida W_v se obtiene a partir de la diferencia entre las energías potenciales de los materiales, antes y después de la mezcla. La entropía producida S_e se obtiene a partir del cociente W_v / T :

$$W_v = \sum n_i (r_i - r_i^{\circ}) = -\sum n_i RT \cdot \ln x_i, S_e = -R \cdot \sum n_i \ln x_i.$$

La figura 73 muestra la dependencia del potencial con x . El comportamiento de la curva es bien particular en la vecindad de los puntos $x = 0$ y $x = 1$. Si se examina el comportamiento de un material en el caso de una dilución fuerte, entonces la variación de r^+ no se tiene en cuenta respecto al término $RT \cdot \ln x$ el cual tiende a $-\infty$. Por esta razón r_0^+ se puede reemplazar por el valor límite constante de r_0^+ en $x = 0$, y se escribe:

$$r = (r^{\circ} + r_0) + RT \cdot \ln x \quad (x \ll 1).$$

De otro lado de esta relación, debido a las propiedades especiales de zonas homogéneas, se obtiene el comportamiento en la vecindad del punto $x = 1$. Con el objeto de deducirlo partimos de la ecuación de *Gibbs-Duhem* (comparar con el numeral 4.6.2), en donde por simplicidad nos limitaremos a dos materiales:

$$d(E - E) = -Vdp + SdT + ndr + n_F dr_F = 0.$$

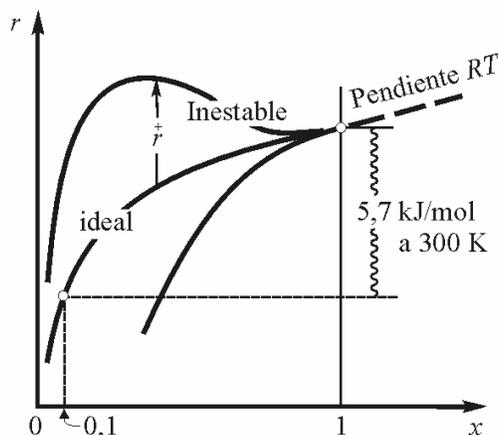


Fig. 73

Derivando respecto a x con p y T fijos (dividiendo por dx) y reorganizando los términos se tiene:

$$\left(\frac{dr}{dx}\right)_{pT} = -\frac{n_F}{n} \left(\frac{dr_F}{dx}\right)_{pT} = -\frac{n_F}{n} \left(\frac{dr_F}{dx_F}\right)_{pT} \left(\frac{dx_F}{dx}\right)_{pT} \approx -x_F \cdot \frac{RT}{x_F} \cdot (-1).$$

En el segundo paso hemos ampliado a $(dr_F/dx)_{pT}$ con dx_F . En el tercer paso se consideró a x_F como pequeña y $n_F/n \approx x_F$, escribiéndose r_F de la forma $(r^{\circ} + r_{F0}) + RT \cdot \ln x_F$ y obteniendo finalmente que $x_F = 1 - x$. De esta ecuación se tiene que la pendiente de la curva $r(x)$ para $x \approx 1$ y $x_F \approx 0$ esta dada por RT . Por consiguiente, la caída de potencial de una sustancia para el caso de la mezcla con una cantidad pequeña x_F de un material extraño esta dada, en términos generales, por:

$$r = r^{\circ} - RT x_F \quad x_F \ll 1.$$

4.7.4 Osmosis, punto de ebullición y punto de congelación de soluciones diluidas

Lo que tienen en común estos fenómenos es que básicamente se determinan mediante el comportamiento del potencial en la vecindad de $x = 1$. Como en este intervalo así como en la vecindad de $x = 0$ desaparecen las propiedades individuales de los materiales, se tienen leyes universales independientes de las magnitudes específicas para los materiales.

a) Osmosis

Consideramos un recipiente que contiene n moles de un líquido. Si en este, se disuelve una cantidad pequeña n_F de otro material, entonces el potencial r del líquido se reduce en $RT \cdot x_F \approx RT \cdot n_F / n$. Consideremos ahora otro recipiente en el cual se tiene el líquido puro y está comunicado con el primero a través de una pared que permite el paso del solvente.

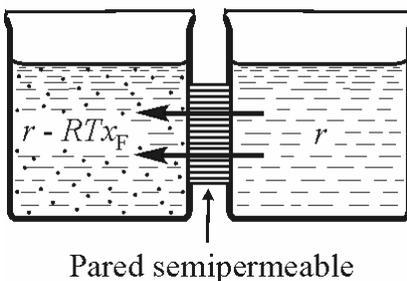


Fig. 74

El líquido pasa a través de la pared a la solución debido a la caída del potencial. El flujo se interrumpe cuando al incrementarse la presión sobre la solución se iguala la pérdida de potencial:

$$-RT \cdot n_F / n + V_m \cdot \Delta p = 0.$$

Multiplicando por n , siempre y cuando $V = n \cdot V_m$ sea el volumen del líquido, se tiene para la “presión osmótica” de Δp -despreciando el valor muy pequeño de $V_F \cdot n_F$ correspondiente al material extraño - (ecuación de *Van't Hoff*):

$$\Delta p = n_F \frac{RT}{V}.$$

b) Disminución de la presión de vapor

Se Considera que el líquido está en equilibrio con su vapor a la presión p , esto es $r = r'$. Mediante disolución de un material el cual consideramos no muy volátil, se perturba el equilibrio y el vapor, debido a su alto potencial condensa en la superficie de la solución. El equilibrio se puede reestablecer mediante reducción de la presión Δp debido a que el potencial r' del vapor decae más rápido que el del líquido ($\Delta p < 0!$) pues el volumen molar es mucho mayor $V_m' = RT/p$:

$$r - RTx_F + V_m \cdot \Delta p = r' + V_m' \cdot \Delta p = r' + RT \cdot \Delta p / p.$$

Como el término $V_m \cdot \Delta p$ es despreciable respecto a $V_m' \cdot \Delta p$, se tiene para la “disminución de presión” (ley de *Raoult*):

$$\Delta p = -x_F \cdot p.$$

c) Cambio del punto de ebullición y de congelación

Cuando T_K es la temperatura de ebullición del líquido para la cual r coincide con el r' del vapor a 1,013 bar, entonces cuando un material extraño se disuelve en el líquido T_K se incrementa.

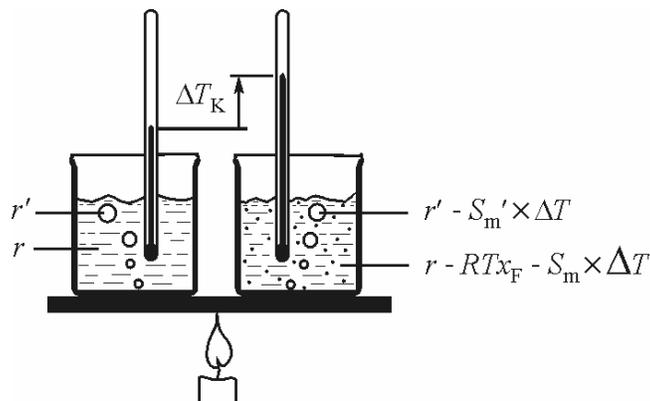


Fig. 75

Con el objeto de disminuir el potencial del vapor, el cual es más alto al de la solución, se puede, en vez de disminuir la presión, aumentar la temperatura – el coeficiente de temperatura del valor r es negativo y especialmente grande para los gases- (figura 75):

$$r - RTx_F - S_m \Delta T = r' - S'_m \Delta T .$$

De esta ecuación se obtiene el incremento para el punto de ebullición como

$$\Delta T_K = \frac{RT}{\Delta_v S} x_F .$$

En la mayoría de los casos en esta ecuación se reemplaza la entropía de evaporación $\Delta_v S = S'_m - S_m$ por el calor* de evaporación $T \cdot \Delta_v S$.

Caso contrario al punto de ebullición se tiene que el punto de congelamiento T_F de una solución se disminuye. Mediante consideración similar se tiene

$$\Delta T_F = -\frac{RT}{\Delta_s S} x_F ,$$

en donde ahora $\Delta_s S$ significa la entropía de fusión. Para una solución de un mol por litro de solución acuosa ΔT_K es del orden de 0,5 K y ΔT_F del orden de -2 K.

4.7.5 Ley de la acción de masas

Consideremos ahora una reacción en una solución sólida líquida o gaseosa:



Cuando $\Delta_R r < 0$ entonces se transforma el material inicial y su contenido en la solución, y por lo tanto sus potenciales disminuyen. Por el contrario las magnitudes correspondientes a los materiales finales aumentan. La reacción finaliza cuando $\Delta_R r = 0$. Las fracciones molares de todas las sustancias que se alcanzan en este estado se calculan fácilmente a partir de esta “condición de equilibrio”. Mientras las concentraciones sean pequeñas, se puede colocar para los potenciales r de los materiales participantes:

$$r = (r^\circ + r_0) + RT \cdot \ln x,$$

obteniéndose

$$\Delta_R r = \Delta_R (r^\circ + r_0) + RT \cdot \Delta_R \ln x = 0.$$

Dividiendo por RT y aplicando exponenciales, se tiene:

$$e^{\Delta_R \ln x} = e^{-\Delta_R (r^\circ + r_0) / RT} = K.$$

K depende de p y T pero no de x_i . Calculando la expresión de la izquierda se obtiene la ley conocido como “ley de acción de las masas”:

$$\frac{x_A \cdot x_B}{x_C \cdot x_D} = K \quad \text{y} \quad x^{v_1} \cdot x^{v_2} \cdot \dots = K$$

Para mezclas gaseosas, a menudo se introducen las presiones parciales $p_i = x_i \cdot p$ en vez de x_i , y en el caso de mezclas líquidas y sólidas se introducen las concentraciones $c_i = x_i n / V$ ($n = \sum n_i =$ cantidad de materia total).

4.7.6 Equilibrio de soluciones

En el caso de gases sometidos a presiones no muy altas y en el caso de bajo contenido de un material en una mezcla, los potenciales se describen como (comparar con el numeral 4.7.2):

$$r = r_0 + RT \cdot \ln \frac{p}{p_0}, \text{ y } r = (r^\circ + r_0) + RT \cdot \ln x.$$

Un incremento de x , y p , en un factor \mathbf{a} incrementa r en los dos casos en el mismo valor $RT \cdot \ln \mathbf{a}$. Teniendo esto en cuenta podemos resumir una serie de leyes y relaciones.

a) Solubilidad de los gases

Si se tiene un sólido o un líquido en contacto con un gas, entonces este penetra, hasta que el potencial del gas sea en el interior tan grande como afuera. Mientras la presión externa y la fracción molar dentro del cuerpo x sean pequeños, las dos magnitudes serán proporcionales entre ellas (ley de *Henry*):

$$x \sim p$$

Así pues, cuando se incrementa la presión en a , x aumenta en la misma proporción con el objeto de mantener la igualdad del potencial. En principio se debe tener en cuenta la dependencia en la presión del valor de r para el gas disuelto en el cuerpo. Sin embargo, esta influencia es muy pequeña.

b) Equilibrio de la distribución

De manera análoga se tiene que la fracción molar dentro del cuerpo x y x' de un material disuelto en dos zonas adyacentes para valores pequeños de x , son entre ellos proporcionales cuando se tiene equilibrio (ley de distribución de *Nernst*):

$$x \sim x'$$

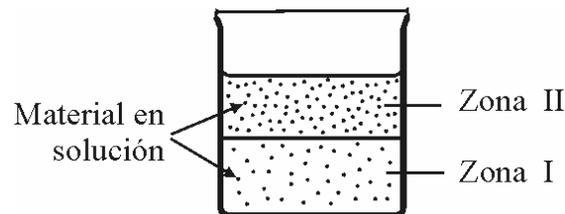


Fig. 76

c) Producto de solubilidad

De manera general es válido, que cuando un material está embebido por un líquido comienza a disolverse. El potencial r extremadamente bajo del solvente de esta sustancia aumenta de manera rápida – para $x \rightarrow 0$ tiende a $r = (r^{\circ} + r_0) + RT \cdot \ln x \rightarrow -\infty$.

El proceso finaliza cuando el potencial r en la solución se equilibre con el r en el sólido. Si el material se disocia cuando se disuelve, por ejemplo el caso de la sal en el agua:



entonces los productos de la disociación detienen conjuntamente la tendencia a la propagación r' , $r' = r_A + r_B$. Si la fracción molar de x_A de uno de los productos de fisión se disminuye en a , entonces el segundo x_B se aumenta en a , ya que el equilibrio se debe mantener- siempre y cuando se tenga una concentración suficientemente pequeña-. El producto $x_A \cdot x_B = L$ debe permanecer constante. L se denomina producto de solubilidad del material AB . Si por algún motivo el producto $x_A \cdot x_B$ sobre pasa el valor de L , es decir $r_A + r_B > r'$, entonces necesariamente se precipita el material AB de la solución. Cuando un material se descompone en varios iones, entonces L contiene los correspondientes factores.

d) Solubilidad y temperatura

La solubilidad de un material puede aumentar o disminuir cuando la temperatura aumenta, según que el potencial de la sustancia disuelta r , o de la sustancia pura r' disminuya más rápidamente, esto es que S_m o S'_m aumenten. Recordemos que la entropía es el coeficiente de la temperatura del valor r . En el caso en que la “entropía de la solución” $\Delta_L S = S_m - S'_m$ o el “calor* de solución” $T \cdot \Delta_L S$ sea positiva, la solubilidad aumenta con la temperatura –en este caso se toma entropía del medio cuando se produce la disolución-. Al mismo resultado se llega si consideramos el proceso de disolución como la reacción de A_{puro} en $A_{diluido}$ y consideramos un acoplamiento del número contador de la reacción con el suministro de entropía.

4.8 Influencia de campos externos

Cuando se considera la influencia de campos externos sobre el potencial de materia, los cambios del material debido a ellos se pueden calcular.

Como ejemplo consideramos la distribución de gas en la atmósfera. Como se requiere del trabajo $W_m = M_m \cdot g \cdot h$ para levantar desde el suelo a una altura h un mol de una sustancia a p y T fijos, entonces r en dicha altura es mayor a r_0 en el suelo, en una cantidad $M_m \cdot g \cdot h$ (comparar con el numeral 4.3.3), se tiene:

$$r = r_0 + M_m \cdot g \cdot h.$$

Se tiene equilibrio cuando la tendencia a la propagación tenga en todas partes el mismo valor. Con el objeto de igualar el incremento del potencial $M_m \cdot g \cdot dh$ para una variación de la altura en dh se debe disminuir la presión p teniéndose en cambio para r una variación en la cantidad $V_m \cdot dp$, y para el caso de los gases una variación en $(RT/p) \cdot dp$:

$$M_m \cdot g \cdot h + \frac{RT}{p} dp = 0, \text{ de donde se obtiene } \frac{dp}{p} = -\frac{M_m g}{RT} dh.$$

Integrando y aplicando exponencial en la ecuación se obtiene la “fórmula barométrica de la altura”:

$$p = p_0 \cdot e^{\frac{-M_m \cdot g \cdot h}{RT}}.$$

Un campo magnético H favorece la disociación del vapor de yodo $J_2 \rightleftharpoons 2J$ debido a que la tendencia al cambio de los átomos de yodo paramagnéticos atraídos por el campo magnético, se disminuye en comparación al J_2 diamagnético el cual es expulsado por el campo. Para efectos de cálculo se puede partir de la ecuación principal de la mezcla

gaseosa $dE = -p \cdot dV + H \cdot dM + T \cdot dS + r_1 \cdot dn_1 + r_2 \cdot dn_2$ y obtener $(dr_i/dH)_{pTn_1n_2}$ mediante la regla del volcado.

5. Termodinámica de los procesos con producción de entropía

En este capítulo trataremos las interacciones de corrientes de entropía, de carga eléctrica, de la cantidad de materia etc. las cuales usualmente resumen bajo el título de “termodinámica de procesos irreversibles”. El aparato conceptual y matemático, en muchos detalles, se parece al modelo que conocimos bajo el nombre de “acoplamiento elástico”. Antes de estudiar sistemas más generales nos guiaremos de nuevo por un ejemplo mecánico.

5.1 Ejemplo mecánico

Consideremos dos bloques cuadrados, uno al lado del otro sobre una superficie lisa, los cuales están unidos entre sí y con el piso, mediante una película lubricante de espesor uniforme (Figura 77).

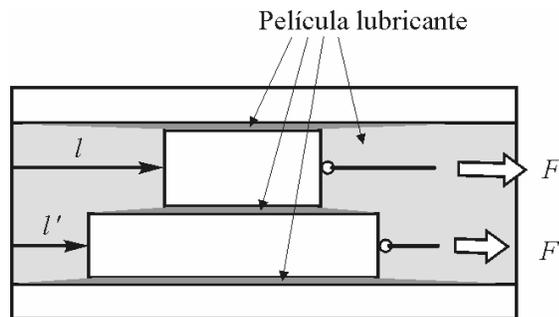


Fig. 77

Los dos bloques, mediante las fuerzas de tracción F y F' , se mueven paralelamente y de manera uniforme con velocidades $v = dl/dt$ y $v' = dl'/dt$ ($l, l' =$ coordenadas de posición, $t =$ tiempo). Mientras que en el caso del cuerpo elástico el trabajo de las fuerzas se almacena como energía

$$dW_g = Fdl + F'dl',$$

y es recuperable mediante inversión del proceso, aquí en el último caso se utiliza para la producción de entropía, es decir se “pierde”:

$$dW_v = Fdl + F'dl'$$

($W_g =$ trabajo almacenado $W_v =$ trabajo perdido).

Para la energía transformada por unidad de tiempo, es decir la potencia perdida (la cual es una magnitud en lo que sigue bien importante), se tiene:

$$P_v = \frac{dW_v}{dt} = Fv + F'v'.$$

Otra diferencia es la de que las fuerzas no dependen de las posiciones l y l' sino de las velocidades y que debido al acoplamiento de las dos velocidades se tiene:

$$F = F(v, v'); \quad F' = F'(v, v').$$

Para una aceleración del deslizamiento dv y dv' las fuerzas F y F' se cambian en:

$$dF = \left(\frac{dF}{dv} \right)_{v'} dv + \left(\frac{dF}{dv'} \right)_{v} dv',$$

$$dF' = \left(\frac{dF'}{dv} \right)_{v'} dv + \left(\frac{dF'}{dv'} \right)_{v} dv'.$$

Los dos coeficientes mezclados abajo a la izquierda y arriba a la derecha al igual que en los diferenciales antes considerados (comparar con el numeral 3.1.4) están determinados por el acoplamiento en donde $(dF/dv)_{v'}$ describe la influencia que tiene la fuerza ejercida sobre el movimiento del segundo bloque y $(dF/dv')_v$ describe el proceso inverso. Anteriormente mostramos a partir del teorema de la energía cómo las dos magnitudes mezcladas deben ser iguales. Para ello, F y F' se representaron como derivadas de E y se aplicó el teorema de Schwarz. Aquí, para el caso que estamos tratando no tenemos esta posibilidad, ya que no poseemos ninguna de las ecuaciones análogas al diferencial de la energía que relacionan a F , F' , v , v' . A pesar de esto los dos coeficientes tienen el mismo valor, debido a que F y F' se componen de manera aditiva de la fuerzas de rozamiento respecto a la base y respecto al bloque vecino, en donde la primera sólo depende de v , v' respectivamente y la última sólo depende de la diferencia $v - v'$:

$$F = f(v) + g(v - v'), \quad F' = h(v') - g(v - v').$$

Construyendo las derivadas requeridas se ve de inmediato que ellas son iguales. Empíricamente esto significa que el acoplamiento interactivo entre los bloques es de la misma intensidad, lo cual parece obvio. Formalmente esto a la vez significa que a todos los coeficientes diferenciales que tienen sentido y se han formado a partir de F , v , F' , v' se les puede aplicar la regla de volcado. Recordemos que la condición requerida para aplicar dicha regla es que entre $2n$ variables cualesquiera $x_1 \dots x_n, y_1 \dots y_n$ exista una relación de simetría (comparar con el numeral 3.2.2):

$$\left(\frac{dy_i}{dx_j} \right)_{x_j} = \left(\frac{dy_j}{dx_i} \right)_{x_i}, \quad (i, j = 1 \dots n)$$

Colocando $n = 2$ e intercambiando las y por F, F' , así como también las x por v, v' se tiene que la condición anterior se satisface.

Las diferentes acciones que se presentan cuando los bloques se mueven, se pueden al igual que antes clasificar y caracterizar por los siguientes coeficientes :

a) Acción principal

Mientras más rápido se mueva un bloque, mayor será la contra fuerza que se crea:

$$\left(\frac{dF}{dv}\right)_{v'} > 0 \quad \left(\frac{dF'}{dv'}\right)_{v'} > 0$$

b) Acción adicional

Para un incremento de la velocidad v o de la fuerza F se tiene que el otro bloque se desliza más rápido, cuando la fuerza F' que actúa sobre él se mantenga constante, o si se mantiene la velocidad v' constante, la fuerza de tracción necesaria F' disminuye:

$$\left(\frac{dv'}{dv}\right)_{F'} > 0, \quad \left(\frac{dv'}{dF}\right)_{F'} > 0, \quad \left(\frac{dF'}{dv}\right)_{v'} < 0 \quad \dots$$

El acoplamiento de los movimientos se da en la misma dirección ya que el deslizamiento de un bloque influencia al otro de manera positiva y viceversa.

c) Retroacción

Un bloque es mueve más fácilmente o más rápidamente cuando el otro se desliza libremente ($F' = 0$) que cuando este último se mantiene fijo $v' = 0$:

$$\left(\frac{dF}{dv}\right)_{F'} < \left(\frac{dF}{dv}\right)_{v'}, \quad \left(\frac{dv}{dF}\right)_{F'} > \left(\frac{dv}{dF}\right)_{v'}$$

Resumiendo podemos decir que el acoplamiento se trata de manera formal y entendible tal como se hace con los cuerpos elásticos. Esto no es sorprendente ya que la estructura es muy similar y sólo se diferencian en que en vez de presentarse la coordenada x se tiene la velocidad v .

5.2 La ley de Onsager

Los resultados anteriores se pueden generalizar. En un sistema físico, la potencia pérdida P_v , es decir el trabajo gastado para la producción de entropía por unidad de tiempo, es la suma de productos de “velocidades”, o “flujos” v y de “fuerzas” impulsora y :

$$P_v = y_1 v_1 + y_2 v_2 + \dots + y_n v_n$$

Una sumatoria de este tipo la vimos anteriormente en el ejemplo de bloques deslizantes acoplados: $P_v = F \cdot v + F' \cdot v'$. En casos sencillos, como el caso de una resistencia eléctrica, en donde la tensión U origina la corriente I , la suma consta de un solo término $P_v = U \cdot I$. A menudo los movimientos y corrientes, los cuales originan pérdidas de energía, no son independientes entre ellos sino que se influncian mutuamente, de tal manera que se puede ver a y como función de todas las v :

$$y_i = y_i(v_1, v_2, \dots, v_n)$$

o viceversa. Aquí sólo trataremos casos no degenerados para los cuales v desaparece solamente cuando las fuerzas que los originan sean cero. Con el objeto de tener expresiones independientes del proceso específico, decimos que las velocidades están acopladas entre sí. La ecuación anterior para la pérdida de potencia lo llamaremos “ecuación principal” del sistema de velocidades acopladas. Las variables que aparecen a la parte derecha de la ecuación se denominan “magnitudes principales”, de las cuales, aquellas que aparecen en un producto, forman un pareja correspondiente. Los conceptos magnitudes principales y adicionales se definen como se hizo anteriormente. Recordemos que para sistemas elásticos se pueden identificar a partir de la ecuación principal cuáles magnitudes en un término son las intensidades y cuáles las coordenadas de trabajo, lo cual se ve según la posición referida al símbolo de la diferencial d (delante o detrás de dicho símbolo). Sin embargo, para el caso presente, se carece de un criterio como el anterior debido a que los factores se pueden intercambiar arbitrariamente. En general se puede caracterizar una magnitud de manera empírica. Este método algunas veces fracasa de tal manera que se debe recurrir a una determinación exacta.

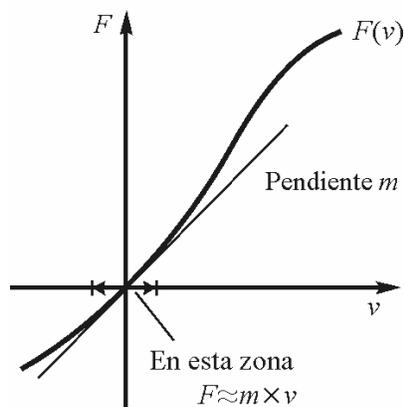


Fig. 78

En el caso de inversión temporal P_v es negativo, y por lo tanto entropía, en vez de ser producida, debería desaparecer y el trabajo ser recuperado como en una película que se devuelve. Como una consecuencia de ello, se tendrá que en cada sumando, uno de los factores cambia su signo. Si lo hicieran los dos, el producto permanecería invariante. Así conservan su dirección las fuerzas que halan los bloques hacia delante mientras que las velocidades tienen direcciones contrarias – una balanza de resorte amarrada en el cordón de tracción muestra la misma desviación en una película que se devuelve-.

Las magnitudes principales se dividen en dos clases de acuerdo a su comportamiento frente a una inversión temporal: Variables con o sin cambio de signo. Aquellas magnitudes que no cambian se consideran como “fuerzas”, las restantes se consideran como “velocidades”. En general la clasificación se hace de manera natural; solo en caso de magnitudes excepcionales se debe recurrir al criterio arriba mencionado.

La propiedad fundamental de las ecuaciones principales anteriores es la de que a partir de ellas podemos deducir la aplicación de la regla de volcado a los coeficientes diferenciales que contienen las magnitudes principales. La nueva ecuación principal, tiene la misma propiedad debido a una ley encontrada por *Onsager*, la cual establece que el acoplamiento de las velocidades que aparecen en esta ecuación siempre es simétrico:

$$\left(\frac{dy_i}{dv_j} \right)_{v_j} = \left(\frac{dy_j}{dv_i} \right)_{v_i} \quad (i, j = 1, 2, \dots, n).$$

Por esta razón, aquí también las condiciones bajo las cuales se aplica la regla de volcado son satisfechas. Esta ley es válida solamente alrededor del punto de reposo, en el cual las pendientes son aproximadamente constantes (Figura 78).

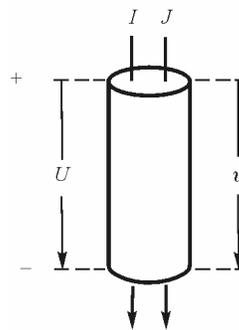


Fig. 79

5.3 Acoplamiento entre corrientes de carga y entropía

Cuando entre los extremos de un alambre existe una diferencia de potencial U , fluye a lo largo de él una corriente eléctrica I de igual manera, cuando exista una diferencia de temperatura J fluirá una corriente de entropía J (Figura 79). Si durante el tiempo dt se transfiere la carga dQ del potencial $\mathbf{j} + U$, al potencial \mathbf{j} , entonces en el conductor queda libre la energía potencial $U \cdot dQ$. En el caso de flujo simultáneo de la cantidad de entropía dS del potencial $T + J$ al potencial T se libera la energía $J \cdot dS$, teniéndose para la pérdida total de trabajo la cantidad $dW_v = U \cdot dQ + J \cdot dS$. La potencia perdida $P_v = dW_v/dt$ se obtiene derivando respecto al tiempo (dividiendo por dt):

$$P_v = U \cdot I + J \cdot J.$$

Esta es la ecuación principal de nuestro sistema, en donde $I = dQ/dt$ y $J = dS/dt$ corresponden a las velocidades, mientras U y J a las fuerzas y. Como se sabe del último aparte, las corrientes están acopladas mutuamente con la misma intensidad de interacción en tanto que son proporcionales a U y J respectivamente. En el caso de la corriente eléctrica, esto significa por ejemplo que nos debemos mover en el intervalo de validez de la ley de *Ohm*.

Debido a este acoplamiento, el cual consideramos en el mismo sentido –también es posible un acoplamiento en sentido contrario- simultáneamente con la corriente de carga hay un flujo de entropía aun cuando no exista una diferencia de temperatura. Como medida del acoplamiento se puede utilizar la “entropía de traslación” \mathbf{e} , esto es la cantidad de entropía transportada por unidad de carga cuando la entropía fluye libremente ($\mathbf{J}=0$):

$$\mathbf{e} \equiv \left(\frac{dJ}{dT} \right)_J$$

\mathbf{e} depende del tipo y estado del material y desaparece en el punto del cero absoluto, debido a que allí el cuerpo no contiene más entropía para entregar, ni alguna que pueda ser transportada por la corriente eléctrica. Para el cobre y para el hierro, a 0°C , se tienen los valores para \mathbf{e} : $+1,7 \cdot 10^{-6}$ y $-17 \cdot 10^{-6} (\text{J/K})/\text{C}$ respectivamente. Una corriente de un amperio necesita, de acuerdo a esto, una semana para desplazar a través de un alambre de cobre, la cantidad de entropía de 1J/K (la cual es suficiente para fundir 1 cm^3 de hielo).

Al contrario, la entropía que fluye arrastra las cargas. Si se impide el flujo de corriente eléctrica se crea mediante almacenamiento de carga, una contra tensión cuya intensidad se mide por el coeficiente $-(dU/d\mathbf{J})_{I=0}$, conocido como termotensión absoluta diferencial (efecto termoeléctrico o efecto de *Seebeck*). Como se puede ver de inmediato, al aplicar la regla del volcado, éste último coeficiente coincide con \mathbf{e} . La “tensión de almacenamiento” total $-U$, que se da en un alambre largo, se obtiene mediante la suma de las tensiones parciales $-dU = \mathbf{e} \cdot dT$ en todas las partes:

$$-U = \int_{\text{inicio}}^{\text{final}} \mathbf{e}(T) dT.$$

La integración es necesaria debido a que \mathbf{e} depende de T y para diferencias de temperaturas grandes entre los extremos dT no se puede seguir considerando como constante. Se aprovecha del hecho de que la termotensión $-U$ es diferente dependiendo del material, para la fabricación de termoelementos (Figura 80).

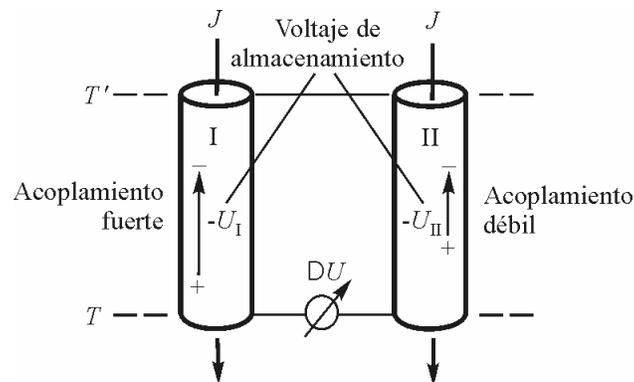


Fig. 80

Lo que se mide es la diferencia de tensión entre dos conductores. Hay que tener en cuenta que también en la conducción se presentan termotensiones cuando los alambres no sean uniformemente templados, así que se tiene un flujo de corrientes de entropía en ellos.

Evitando el flujo de entropía ($J = 0$) en un alambre (longitud L , sección transversal A) entonces la corriente de las cargas se dificulta, y la resistencia eléctrica aumenta. El incremento ΔR respecto al valor de $R = (dU / dI)_J$, para el flujo de entropía libre ($\mathbf{J} = 0$), podemos calcularlo, de acuerdo al método conocido, cortando respecto a (\mathbf{J}, I):

$$\Delta R = \left(\frac{dU}{dI} \right)_J - \left(\frac{dU}{dI} \right)_J = \left(\frac{dU}{d\mathbf{J}} \right)_I \cdot \left(\frac{d\mathbf{J}}{dI} \right)_J = \left(\frac{dJ}{dI} \right)_J^2 / \left(\frac{d\mathbf{J}}{d\mathbf{J}} \right)_I = \frac{e^2}{G}.$$

$G = (dJ / d\mathbf{J})_I$ es la conductancia de entropía en el estado libre de corriente ($I = 0$). No se tabulan R y G sino la resistencia específica \mathbf{r} ($R = \mathbf{r} \cdot l / A$) y la conductividad térmica \mathbf{I} que es T -veces la conductividad de entropía Λ ($G = \Lambda \cdot A / l$). Para un alambre de hierro a 0°C ($\mathbf{r} = 8,6 \cdot 10^{-8} \Omega\text{m}$, $\Lambda = 0,30 \text{ W/K}^2\text{m}$) se tiene para la diferencia relativa $\Delta R / R = 1,1 \%$. En este caso la retroacción térmica es significativa.

Para metales, la conductividad térmica y eléctrica Λ y $\mathbf{g} = 1 / \mathbf{r}$ son proporcionales entre sí e independientes del tipo de composición y temperatura (!)

$\Lambda \sim \mathbf{g}$ (Regla de Wiedemann-Franz).

Cuando fluye una corriente eléctrica a través de la superficie de contacto de dos conductores para los cuales el acoplamiento en el primer conductor (') es menor que en el segundo (''), se tiene que el punto de contacto se enfría, debido a que es sacada más entropía de la recibida (Efecto Peltier). Para la corriente en dirección contraria, el punto de contacto se calienta (Figura 81).

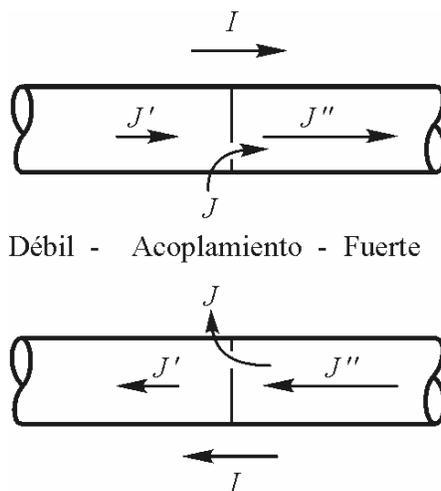


Fig. 81

En el primer caso la entropía que fluye de afuera a temperatura constante se obtiene de la diferencia de los flujos de entropía transportados en los conductores con la corriente de cargas:

$$J = J'' - J' = (\mathbf{e}'' - \mathbf{e}')I.$$

En un tratamiento estricto de los fenómenos termoeléctricos se debe tener en cuenta que las cargas están ligadas a los electrones y que su potencial no está solamente determinado por \mathbf{j} sino que también está determinado por el medio.

5.4 Otros ejemplos

Existe otra serie de casos en los cuales las corrientes están acopladas. Así por ejemplo se observa que cuando se presiona agua a través de un cuerpo poroso, se forma una diferencia en el potencial eléctrico (“tensión de corriente”) entre el punto de entrada y de salida. También se observa que al inverso, el agua gotea del cuerpo empapado cuando fluye a través suyo una corriente de carga (“Electro-ósmosis”). Con el objeto de realizar el cálculo se considera el esquema de la figura 82. Si la cantidad de agua dn penetra la pared, entonces queda libre la energía $\Delta r \cdot dn$, en donde Δr significa la diferencia de los potenciales de materia en ambos lados.

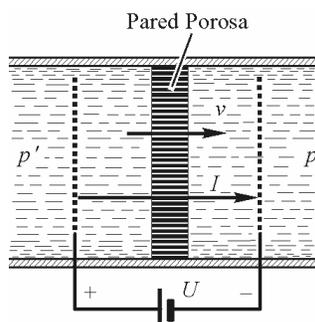


Fig. 82

El trabajo gastado por unidad de tiempo será $\Delta r \cdot J_n$ en donde $J_n = dn/dt$ representa el flujo de materia. Con el objeto de obtener la pérdida de potencia P_v , se agregan las pérdidas eléctricas $U \cdot I$ de tal manera que la ecuación principal queda como:

$$P_v = \Delta r \cdot J_n + U \cdot I.$$

El cálculo de los coeficientes se realiza como de costumbre; como en este caso se tiene que $\Delta r = V_m \cdot \Delta p$ (comparar con el numeral 4.3.3) y que $V_m \cdot J_n$ describe el volumen v de agua que pasa por la pared por unidad de tiempo, se puede entonces considerar el flujo de materia también como una corriente de volumen v , ocasionada por la caída de presión:

$$P_v = \Delta p \cdot v + U \cdot I.$$

Un acoplamiento entre el flujo de materia y el flujo de entropía se muestra en la figura 83.

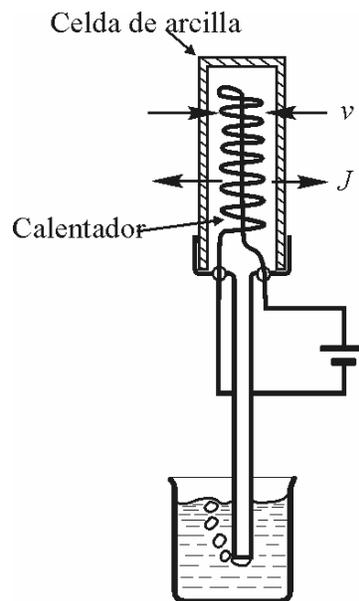


Fig. 83

La entropía que es producida en el interior del horno de arcilla y que atraviesa la pared del horno, origina una migración de aire en sentido contrario a través de los poros (efecto de *Knudsen*). Si se cierra el tubo – es suficiente bajar la punta del tubo un poco– entonces el aire se represa en el interior hasta que una pequeña sobre presión suprime la corriente de material. La ecuación principal para los procesos en la pared de arcilla considerando que el aire es una mezcla, esta dada por:

$$P_v = \Delta T \cdot J + \Delta r_1 \cdot J_1 + \Delta r_2 \cdot J_2 + \dots$$

Con la ayuda de la representación de acoplamiento se pueden predecir así como calcular los posibles efectos.

La transferencia de este razonamiento y del proceso de cálculo a otros fenómenos tales como la termodifusión, potenciales de membranas, ósmosis negativa etc. no presentan ninguna dificultad.