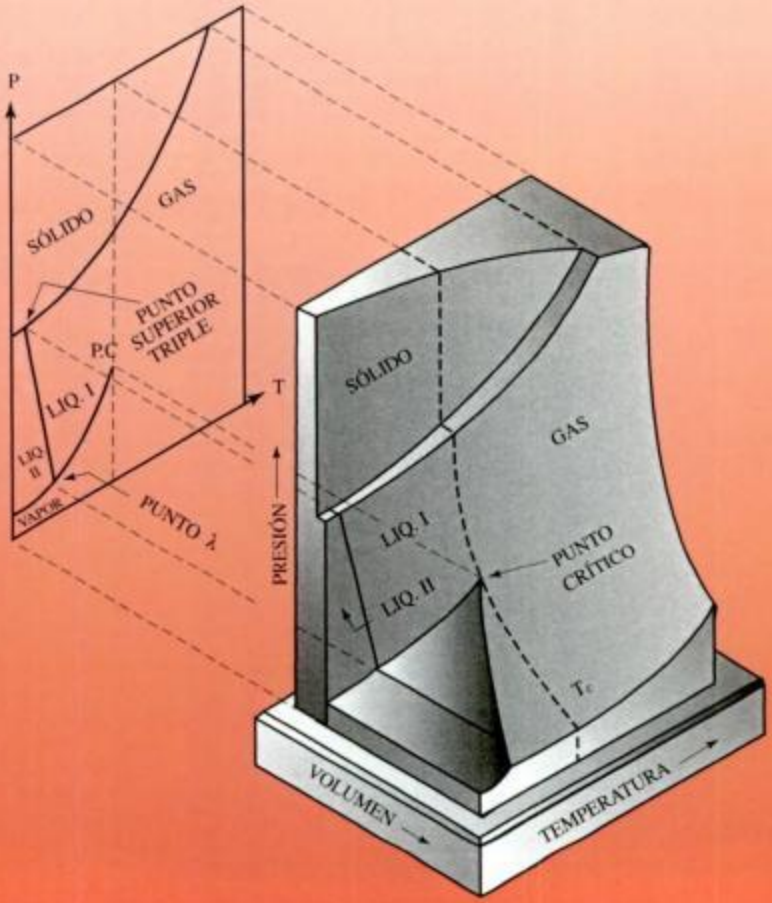
termodinámica, teoría cinética y termodinámica estadística

segunda edición

F. W. SEARS
G. L. SALINGER



Editorial Reverté, S. A.

Material protegido por derechos de autor

Termodinámica, teoría cinética y termodinámica estadística

Francis W. Sears
Catedrático jubilado del Dartmouth College

Gerhard L. Salinger
Profesor adjunto de Física del Rensselaer Polytechnic Institute

Termodinámica
Teoría cinética
Estadística

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL COMAHUE BIBLIOTECA
BIBLIOTECA CENTRAL Sec. Fo y Letcir
INVENTARIO 19771
SIGNATURA TOP. 536.7 S439
VOL.
EJEMPLAR
UNIVERSIDAD NAC. DEL COMAHUE

EDITORIAL REVERTÉ, S. A.
Barcelona-Bogotá-Buenos Aires-Caracas-México-Rio de Janeiro

ADQUIRIDO EN Zelada
PRECIO 720.000 INV. 38.897
FECHA 2.12-82

Signatura: 536.1 S439-2 TOMO 1

Título de la obra original:

Thermodynamics, Kinetic Theory, and Statistical Thermodynamics

Edición original en lengua inglesa publicada por:

Addison-Wesley Publishing Company Reading, Massachusetts, Menlo Park, California

Copyright © by Addison-Wesley Publishing Company, Inc.

Versión española por el:

Prof. J. Aguilar Peris

Catedrático de Termología
de la Facultad de Ciencias Físicas
de la Universidad Complutense de Madrid

Propiedad de EDITORIAL REVERTE, S. A. Encarnación, 86. Barcelona (24)

Reservados todos los derechos. Ninguna parte del material cubierto por este título de propiedad literaria puede ser reproducida, almacenada en un sistema de informática o transmitida de cualquier forma o por cualquier medio electrónico, mecánico, fotocopia, grabación u otros métodos sin el previo y expreso permiso por escrito del editor.

Edición en español
© EDITORIAL REVERTÉ, S. A., 1978
Impreso en España Printed in Spain
Gráficas Sorpama Paraguay, 12–14 · Barcelona-5
Dep. Leg. B-9518-1978
ISBN - 84 - 291 - 4161 - 8

Prólogo

Este libro constituye una importante revisión del titulado Introducción a la Termodinámica, Teoría Cinética de Gases y Mecánica Estadística *de Francis W. Sears. El enfoque general no se ha alterado y el nivel continúa siendo el mismo, quizás un poco incrementado al ampliar el campo. El texto se considera útil para alumnos avanzados de física e ingeniería que estén familiarizados con el cálculo matemático.*

Los primeros ocho capítulos están destinados a presentar la termodinámica clásica sin recurrir a la teoría cinética o a la mecánica estadística. Resaltamos así la importancia de que el alumno entienda que si ciertas propiedades macroscópicas de un sistema se determinan experimentalmente, todas sus propiedades podrán especificarse sin conocer para nada las propiedades microscópicas del sistema. En los capítulos posteriores veremos cómo pueden determinarse las propiedades microscópicas del sistema utilizando los métodos de la teoría cinética y la mecánica estadística para calcular la dependencia que existe entre las propiedades macroscópicas de un sistema y las variables termodinámicas.

La presentación de muchos temas difiere de la utilizada en la edición anterior. Los sistemas distintos de los PVT *se introducen en el segundo capítulo y se discuten a lo largo de todo el texto. El primer principio se introduce definiendo la variación de energía interna de un sistema entre dos estados de equilibrio, como el trabajo realizado adiabáticamente entre dichos estados en ausencia de variaciones de energía cinética y potencial. El flujo de calor es entonces la diferencia entre el trabajo realizado en un proceso entre dos estados de equilibrio y el trabajo realizado adiabáticamente entre los mismos estados. Se explican también con detalle los efectos de los cambios de las energías cinética y potencial. Después de la exposición del primer principio se presentan varios ejemplos que muestran las propiedades del sistema que pueden determinarse en función exclusivamente de este principio.*

El segundo principio se introduce con la afirmación de que «en todo proceso que tenga lugar en un sistema aislado, la entropía del sistema crece o permanece constante». Se confirma mediante una serie de ejemplos que este enunciado es equivalente a otros enunciados que utilizan las «máquinas térmicas», así como al tratamiento de Carathéodory. Los potenciales termodinámicos se presentan con mayor detalle que en la segunda edición. Se introduce un nuevo potencial F para hacer compatibles los tratamientos termodinámico y estadístico de los procesos en los que cambia la energía potencial del sistema. La discusión sobre los sistemas abiertos que se añade al capítulo 8 es necesaria para la nueva deducción por métodos estadísticos.*

En los capítulos 9 y 10 se trata la teoría cinética de gases. Aunque los temas tratados parecen reducirse respecto a los de la edición anterior, los temas restantes se tratan desde el punto de vista estadístico en el capítulo 12.

La deducción de las funciones de distribución para los diversos tipos de estadísticas difiere completamente de las ediciones previas. Los niveles discretos de energía se suponen desde el principio. El número de microestados correspondientes a cada macroestado se calcula de forma convencional para las estadísticas de Bose-Einstein, Fermi-Dirac y Maxwell-Boltzmann. Se demuestra que la entropía es proporcional al logaritmo neperiano del número total de microestados disponibles y no al número de microestados que existen en el macroestado más probable. La distribución de las partículas entre niveles energéticos se determina sin hacer uso de los multiplicadores de Lagrange ni la aproximación de Stirling, calculando el cambio en el número total de microestados que tiene lugar cuando se extrae del sistema una partícula en un nivel determinado de energía. El logaritmo de este cambio es proporcional a la variación de entropía del sistema.

Sólo se introduce la función de partición de la partícula aislada y se utiliza para deducir las propiedades termodinámicas de los sistemas. La extensión del tema es semejante a la contenida en la edición anterior, excepto que se basa completamente en los niveles discretos. Se ha prescindido del capítulo de fluctuaciones.

El número de problemas al final de cada capítulo se ha ampliado. Conviene utilizar para algunos problemas un pequeño calculador electrónico, pues de otro modo su resolución sería tediosa. En todo el texto se sigue el Sistema Internacional. Las unidades son, pues, las del sistema MKS y, por ejemplo, las del calor específico son J kilomol^{-1} K^{-1}.

La sección de termodinámica clásica puede exponerse en un trimestre. En un semestre puede exponerse, además, la teoría cinética o la termodinámica estadística, pero probablemente no ambas cosas, a menos que sólo se exponga la estadística clásica, lo cual puede hacerse utilizando el desarrollo dado en las secciones que tratan la estadística de Bose-Einstein y tomando el límite $g_j \gg N_j$.

Expresamos nuestro agradecimiento a los útiles comentarios de los que revisaron el manuscrito, especialmente a L. S. Lerner y C. F. Hooper. Uno de nosotros (G. L. S.) desea agradecer a sus colegas de Rensselaer los múltiples y fructíferos comentarios. J. Aitken resolvió todos los problemas y comprobó las respuestas. Phyllis Kallenburg mecanografió repetida y pacientemente muchas partes del manuscrito con gran exactitud y buen humor. El aliento de nuestras esposas y la tolerancia de nuestros hijos ayudó mucho a esta empresa. Agradeceremos las críticas de profesores y alumnos.

Norwich, Vermont — *F. W. S.*
Troy, New York — *G. L. S.*

3-7. Energía interna 85
3-8. Flujo de calor 86
3-9. El flujo de calor depende de la trayectoria 89
3-10. Equivalente mecánico del calor 90
3-11. Capacidad calorífica 93
3-12. Calores de transformación. Entalpía 96
3-13. Forma general del primer principio 99
3-14. Ecuación energética del flujo estacionario 101

Capítulo 4. Algunas consecuencias del primer principio
4-1. La ecuación de la energía 114
4-2. T y v independientes 114
4-3. T y P independientes 116
4-4. P y v independientes 118
4-5. Los experimentos de Gay-Lussac-Joule y de Joule-Thomson 120
4-6. Procesos adiabáticos reversibles 126
4-7. Ciclo de Carnot 129
4-8. La máquina térmica y la frigorífica 132

Capítulo 5. La entropía y el segundo principio de la termodinámica
5-1. El segundo principio de la termodinámica 142
5-2. Temperatura termodinámica 144
5-3. Entropía 148
5-4. Cálculo de las variaciones de entropía en procesos reversibles 151
5-5. Diagramas de temperatura-entropía 153
5-6. Variaciones de entropía en procesos irreversibles 154
5-7. Principio del aumento de entropía 157
5-8. Los enunciados de Clausius y Kelvin-Plank del segundo principio 160

Capítulo 6. Primero y segundo principios combinados
6-1. Introducción 172
6-2. T y v independientes 173
6-3. T y P independientes 178
6-4. P y v independientes 179
6-5. Ecuaciones $T\,ds$ 180
6-6. Propiedades de una sustancia pura 183
6-7. Propiedades de un gas ideal 185
6-8. Propiedades de un gas de van der Waals 187
6-9. Propiedades de un líquido o sólido sometido a presión hidrostática 189
6-10. Experimentos de Joule y Joule-Thomson 191
6-11. Temperatura empírica y termodinámica 193
6-12. Sistemas multivariables. Principio de Carathéodory 196

Capítulo 7. Potenciales termodinámicos
7-1. Función de Helmholtz y función de Gibbs 206
7-2. Potenciales termodinámicos 210

7-3. Relaciones de Maxwell 215
7-4. Equilibrio estable e inestable 216
7-5. Transiciones de fase 220
7-6. Ecuación de Clausius-Clapeyron 223
7-7. Tercer principio de la termodinámica 227

Capítulo 8. Aplicaciones de la termodinámica a los sistemas simples
8-1. Potencial químico 238
8-2. Equilibrio de fases y regla de las fases 243
8-3. Dependencia de la presión de vapor con la presión total 250
8-4. Tensión superficial 252
8-5. Presión de vapor de una gota líquida 256
8-6. Pila voltaica reversible 258
8-7. Radiación del cuerpo negro 261
8-8. Termodinámica del magnetismo 264
8-9. Aplicaciones a la ingeniería 269

Capítulo 9. Teoría cinética
9-1. Introducción 288
9-2. Hipótesis básicas 289
9-3. Flujo molecular 292
9-4. Ecuación de estado de un gas ideal 297
9-5. Colisiones con una pared móvil 302
9-6. Principio de equipartición de la energía 305
9-7. Teoría clásica de los calores específicos 307
9-8. Calor específico de un sólido 312

Capítulo 10. Fuerzas intermoleculares. Fenómenos de transporte
10-1. Fuerzas intermoleculares 318
10-2. Ecuación de estado de van der Waals 319
10-3. Sección eficaz de choque. Recorrido libre medio 321
10-4. Coeficiente de viscosidad 330
10-5. Conductividad térmica 336
10-6. Difusión 338
10-7. Resumen 341

Capítulo 11. Termodinámica estadística
11-1. Introducción 346
11-2. Estados de energía y niveles de energía 346
11-3. Macroestados y microestados 352
11-4. Probabilidad termodinámica 355
11-5. Estadística de Bose-Einstein 358
11-6. Estadística de Fermi-Dirac 364
11-7. Estadística de Maxwell-Boltzmann 368
11-8. Interpretación estadística de la entropía 371

11-9. Función de distribución de Bose-Einstein 376
11-10. Función de distribución de Fermi-Dirac 381
11-11. Función de distribución clásica 383
11-12. Comparación de las funciones de distribución para partículas indiscernibles 383
11-13. Función de distribución de Maxwell-Boltzmann 384
11-14. Función de partición 387
11-15. Propiedades termodinámicas de un sistema 388

Capítulo 12. Aplicaciones de la estadística a los gases
12-1. Gas ideal monoatómico 402
12-2. Distribución de velocidades moleculares 407
12-3. Comprobación experimental de la distribución de velocidades de Maxwell-Boltzmann 416
12-4. Gas ideal en un campo gravitatorio 420
12-5. Principio de equipartición de la energía 426
12-6. Oscilador lineal cuantificado 428
12-7. Calor específico de un gas diatómico 433

Capítulo 13. Aplicaciones de la estadística cuántica a otros sistemas
13-1. Teoría de Einstein del calor específico de un sólido 444
13-2. Teoría de Debye del calor específico de un sólido 446
13-3. Radiación del cuerpo negro 455
13-4. Paramagnetismo 459
13-5. Temperaturas negativas 467
13-6. Gas de electrones 469

APÉNDICES
A. Diferenciales seleccionadas de la colección condensada de fórmulas termodinámicas de P. W. Bridgman 482
B. Método de Lagrange de los multiplicadores indeterminados 485
C. Propiedades de los factoriales 489
D. Otra deducción de las funciones de distribución 493
E. Energía potencial magnética 499
Soluciones a los problemas 503
Índice alfabético 513

Capítulo 1

Conceptos fundamentales

1-1 OBJETO DE LA TERMODINÁMICA
1-2 SISTEMAS TERMODINÁMICOS
1-3 ESTADO DE UN SISTEMA. PROPIEDADES
1-4 PRESIÓN
1-5 EQUILIBRIO TÉRMICO Y TEMPERATURA. EL PRINCIPIO CERO
1-6 TEMPERATURA EMPÍRICA Y TERMODINÁMICA
1-7 ESCALA PRÁCTICA INTERNACIONAL DE TEMPERATURAS
1-8 EQUILIBRIO TERMODINÁMICO
1-9 PROCESOS

1-1 OBJETO DE LA TERMODINÁMICA

La termodinámica es una ciencia experimental basada en un pequeño número de principios que son generalizaciones tomadas de la experiencia. Se refiere sólo a propiedades *macroscópicas* (macro-escala) de la materia y no hace hipótesis sobre la estructura *microscópica* (o de pequeña escala) de la materia. A partir de los principios termodinámicos se pueden deducir relaciones generales entre ciertas magnitudes, como son los coeficientes de dilatación, compresibilidades, calores específicos y coeficientes magnéticos y dieléctricos, especialmente los afectados por la temperatura. Estos principios nos dicen también cuáles de estas relaciones pueden determinarse experimentalmente a fin de especificar por completo *todas* las propiedades del sistema.

Los valores reales de las magnitudes, como las citadas anteriormente, sólo pueden calcularse sobre la base de un modelo molecular. La *teoría cinética* de la materia aplica las leyes de la mecánica a las moléculas individuales de un sistema y nos permite calcular, por ejemplo, el valor numérico del calor específico de un gas y comprender las propiedades de los gases en función de la ley de fuerzas entre las moléculas individuales.

En el enfoque de la *termodinámica estadística* no entra la consideración detallada de las moléculas por separado y aplica consideraciones estadísticas para determinar la distribución de grandes conjuntos de moléculas que constituyen una porción macroscópica de la materia. Para aquellos sistemas cuyos estados energéticos pueden calcularse por métodos clásicos o cuánticos, tanto los valores de las magnitudes citadas anteriormente como las relaciones entre ellas, pueden determinarse por medios completamente generales. Los métodos estadísticos ofrecen también un análisis más profundo de los conceptos de entropía y del principio de aumento de la entropía.

La termodinámica se complementa con la teoría cinética y la termodinámica estadística. La termodinámica nos proporciona *relaciones* entre las propiedades físicas de cualquier sistema una vez que se realizan ciertas mediciones. La teoría cinética y la termodinámica estadística nos permiten calcular las magnitudes de estas propiedades en aquellos sistemas cuyos estados energéticos se pueden determinar.

La termodinámica se inicia en la primera mitad del siglo XIX, fundamentalmente como resultado de los intentos de mejorar los rendimientos de las máquinas de vapor destinadas a transformar el calor en trabajo mecánico. Este es el origen de su nombre que implica a la vez conceptos *térmicos* y *dinámicos* (o mecánicos). Cuando se desarrolló y sus principios básicos fueron mejor entendidos, su campo de acción se extendió considerablemente. Los principios termodinámicos los utilizan hoy los ingenieros en los proyectos de máquinas de combustión interna, de centrales térmicas convencionales y de energía nuclear, en los sistemas de refrigeración y de acondicionamiento de aire y en los sistemas de propulsión para cohetes, proyectiles dirigidos, aeronaves, buques y vehículos terrestres. La llamada química-física consta en gran parte de aplicaciones de la termodinámica a la química y a los equilibrios químicos. La producción de temperaturas muy bajas, en la proximidad del cero absoluto, lleva consigo la aplicación de principios termodinámicos a sistemas formados por imanes moleculares y nucleares. Las comunicaciones, la teoría de la información e incluso ciertos procesos biológicos son ejemplos de los extensos campos en los cuales es aplicable el razonamiento termodinámico.

En este libro desarrollaremos en primer lugar los principios de la termodinámica y mostraremos cómo se aplican a sistemas de cualquier naturaleza. Después expondremos los métodos de la teoría cinética y de la estadística y los correlacionaremos con los de la termodinámica.

1-2 SISTEMAS TERMODINÁMICOS

El término *sistema*, como se emplea en termodinámica, se refiere a cierta porción del universo incluida dentro de una superficie cerrada llamada *límite* del sistema. La superficie límite puede encerrar un sólido, un líquido, un gas, una colección de dipolos magnéticos e incluso energía radiante o fotones en el vacío. Este límite puede ser real como la superficie interior de un tanque que contiene un gas comprimido o imaginario como el límite de una cierta masa de líquido que circula a lo largo de una tubería cuyo progreso se sigue mentalmente. La superficie límite no está determinada, necesariamente ni en su forma ni en su volumen. Por ejemplo, cuando un fluido se expande desplazando un pistón móvil, aumenta el volumen encerrado por la superficie límite.

En muchos problemas de termodinámica intervienen intercambios de energía entre un sistema dado y otros sistemas. Cualquier sistema que pueda intercambiar energía con un sistema dado, se llama el *medio ambiente*, medio exterior o entorno del sistema. Un sistema y su medio exterior conjuntamente, se dice que forman un *universo*.

Si las condiciones son tales que no se produce intercambio alguno de energía con el entorno, se dice que el sistema está *aislado*. Si la materia no cruza los límites, el sistema es *cerrado*. Cuando se produce intercambio de materia entre el sistema y el medio ambiente, el sistema es *abierto*.

1-3 ESTADO DE UN SISTEMA. PROPIEDADES

El *estado* de un sistema termodinámico queda determinado por los valores de ciertas magnitudes medibles experimentalmente llamadas *propiedades* o *variables de estado*. Son ejemplos de propiedades la temperatura de un sistema, la presión ejercida por el mismo y el volumen que ocupa. Otras propiedades de interés son la imanación de un cuerpo magnético, la polarización de un dieléctrico y el área superficial de un líquido.

La termodinámica se ocupa también de magnitudes que no son propiedades de ningún sistema. Así, cuando se produce un intercambio de energía entre un sistema y su medio ambiente, la energía transferida no es una propiedad de ninguno de los dos.

Aquellas propiedades de un sistema en un estado determinado que son proporcionales a la masa del sistema, se llaman *extensivas*. Son ejemplos, el volumen total y la energía total de un sistema. Las propiedades que son independientes de la masa se llaman *intensivas*. La temperatura, la presión y la densidad, son ejemplos de propiedades intensivas.

El valor *específico* de una propiedad extensiva se define como el cociente del valor de la propiedad por la masa del sistema, o sea, su valor *por unidad de masa*. Usaremos letras mayúsculas para las propiedades extensivas y letras minúsculas para los correspondientes valores específicos de las mismas. Así, el volumen total de un sistema lo representaremos por V y el volumen específico o volumen por unidad de masa por v.

$$v = \frac{V}{m}.$$

El volumen específico es evidentemente la inversa de la densidad ρ, puesto que por definición,

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{1}{v}.$$

Como toda propiedad extensiva es proporcional a la masa, el valor específico correspondiente es independiente de la masa y, por tanto, se trata de una propiedad *intensiva*.

La razón de una propiedad extensiva al número de moles de un sistema se llama *valor molar específico* de esa propiedad. Utilizaremos también letras minúsculas para representar valores molares específicos; por ejemplo, escribiremos el volumen molar específico, v,

$$v = \frac{V}{n}.$$

siendo n el número de moles del sistema.

Obsérvese que en el sistema MKS el término *mol* implica kilogramo-mol o kilomol, es decir, una masa en kilogramos numéricamente igual al peso molecular. Así, 1 kilomol de O_2 representa 32 kilogramos de O_2.

No existe posibilidad de confusión al emplear la misma letra para representar por ejemplo el volumen por unidad de masa y el volumen por mol. En cualquier ecuación en que se presente tal magnitud habrá alguna otra magnitud que indique si se refiere al volumen específico o al volumen molar y si no existe tal magnitud, significa que la ecuación se cumple igualmente bien para ambas.

En muchos casos es más conveniente escribir las ecuaciones termodinámicas en función de los valores específicos de las propiedades extensivas, ya que de ese modo son independientes de la masa de cualquier sistema particular.

1-4 PRESIÓN

Diremos que sobre un medio continuo se ejerce una *presión hidrostática* cuando la fuerza que actúa por unidad de superficie sobre un elemento de área (dentro del medio o en su superficie) es: (a) normal al elemento y (b) independiente de la orientación del elemento. La presión en un fluido (líquido o gas) en reposo en un recinto cerrado es una presión hidrostática. Un sólido puede someterse a presión hidrostática sumergiéndolo en un líquido en el cual es insoluble y ejerciendo una presión sobre el líquido. La presión P se define como la magnitud de la fuerza por unidad de superficie y su unidad en el sistema MKS es 1 *newton** *por metro cuadrado* (1 N m^{-2}). Una presión de 10^5 N m^{-2} ($= 10^6$ dinas cm^{-2}) se denomina 1 *bar* y una presión de 10^{-1} N m^{-2} ($= 1$ dina cm^{-2}) es 1 *microbar* (1 μ bar).

La presión de 1 *atmósfera* (atm) es la producida por una columna vertical de mercurio de 76 cm de altura y densidad $\rho = 13{,}5951$ g cm^{-3}, en un lugar donde $g = 980{,}665$ cm s^{-2}. De la ecuación $P = \rho g h$, resulta

$$1 \text{ atmósfera} = 1{,}01325 \times 10^6 \text{ dina cm}^{-2} = 1{,}01325 \times 10^5 \text{ N m}^{-2}.$$

Por tanto, 1 atmósfera es casi igual que 1 bar y 1 μ bar está muy próximo a 10^{-6} atm.

Una unidad de presión muy utilizada en trabajos experimentales a bajas presiones es el *torr* (de Torricelli**), que se define como la presión producida por una columna de mercurio de 1 mm de altura en las condiciones anteriores. Por tanto, 1 torr = 133,3 N m^{-2}.

1-5 EQUILIBRIO TÉRMICO Y TEMPERATURA. EL PRINCIPIO CERO

El concepto de temperatura, como el de fuerza, tiene su origen en las percepciones sensoriales del hombre. Del mismo modo que una fuerza a menudo podemos relacionarla con un esfuerzo muscular y describirla como tirando o empujando algo, también la temperatura puede vincularse con la

---

* Sir Isaac Newton, matemático inglés (1642-1727).

** Evangelista Torricelli, físico italiano (1608-1647).

sensación relativa de calor o de frío. Pero el sentido de temperatura del hombre, como el de fuerza, es incierto y de alcance restringido. Sin relación con el concepto primitivo de calor o de frío, se ha desarrollado la ciencia objetiva de la termometría, lo mismo que un método objetivo para definir y medir fuerzas independientes del ingenuo concepto de fuerza como tracción o empuje.

El primer paso que hay que dar para alcanzar una medición objetiva del sentido de temperatura es establecer un criterio de *igualdad* de temperatura. Consideremos dos bloques metálicos A y B del mismo material y supongamos que nuestro tacto nos dice que A está más caliente que B. Si ponemos A y B en contacto y los rodeamos con una gruesa capa de fieltro o lana de vidrio, encontraremos que al cabo de un tiempo suficiente los dos parecen estar a igual temperatura. La medición de diversas propiedades de ambos cuerpos, tales como sus volúmenes, resistividades eléctricas o módulos elásticos demostrarían que estas propiedades cambiaron cuando los cuerpos se pusieron primeramente en contacto, pero que con el tiempo llegaron a hacerse otra vez constantes.

Supongamos que ahora ponemos en contacto dos cuerpos de material *distinto,* tales como un bloque de metal y otro de madera. De nuevo observamos que después de un tiempo suficientemente largo, las propiedades medibles de estos cuerpos, tales como sus volúmenes, dejan de variar. Sin embargo, los cuerpos no parecen estar igualmente «calientes» al tacto, del mismo modo que un metal y una madera que han estado en una habitación durante mucho tiempo no parecen estar igualmente «calientes». Este efecto es debido a una diferencia de conductividades térmicas y es prueba de la poca confianza que en este aspecto merece nuestro sentido del tacto.

La característica común en ambos ejemplos (con los cuerpos de igual o distinto material) es que se alcanza un estado final en el cual no se producen cambios en las propiedades observables. Se dice que éste es un estado de *equilibrio térmico.*

Las observaciones, como las descritas anteriormente, nos dicen que todos los objetos ordinarios poseen una propiedad física que determina si están o no en equilibrio térmico con otros objetos en contacto. Esta propiedad es la *temperatura.* Si dos cuerpos *están* en equilibrio térmico cuando se ponen en contacto, por definición sus temperaturas son iguales. Y recíprocamente, si las temperaturas de ambos cuerpos son iguales, al ponerlos en contacto estarán en equilibrio térmico. Un estado de equilibrio térmico puede describirse como aquél en el cual la temperatura del sistema es la misma en todos los puntos.

Supongamos que el cuerpo A, por ejemplo, un bloque metálico, está en equilibrio térmico con el cuerpo B, también metálico. La temperatura de B será igual a la temperatura de A. Supongamos, además, que el cuerpo A está también aparte en equilibrio térmico con el cuerpo C, por ejemplo, un bloque de madera, de modo que las temperaturas de A y C son iguales. Se deduce, pues, que las temperaturas de B y C son iguales; pero surge la cuestión que sólo puede contestarse experimentalmente de qué ocurre en realidad cuando B y C se ponen en contacto. ¿Estarán en equilibrio térmico? La experiencia nos dice que *sí lo están,* de modo que la definición de igualdad de temperaturas es de por sí coherente con el concepto de equilibrio térmico.

El hecho de que B y C estén ambos en equilibrio térmico con A no exige obviamente que también lo estén entre sí. Cuando una barra de cinc y otra de cobre se sumergen en una solución de sulfato de cinc, ambas barras alcanzan un equilibrio *eléctrico* con la solución. Si se conectan mediante un alambre, resulta, sin embargo, que *no* están en equilibrio eléctrico entre sí como se pone en evidencia por la corriente eléctrica que se desarrolla en el alambre.

Los resultados experimentales pueden enunciarse del modo siguiente: **Cuando dos cuerpos cualesquiera están por separado en equilibrio térmico con un tercero, también lo están entre sí.**

Este enunciado se conoce como el *principio cero de la termodinámica* y su validez está tácitamente supuesta cada vez que se mide una temperatura. Si deseamos saber cuándo dos vasos de agua están a igual temperatura, es innecesario ponerlos en contacto y observar si sus coordenadas termodinámicas varían con el tiempo. Nos basta introducir un termómetro (cuerpo A) en un vaso (cuerpo B) y esperar hasta que la longitud de la columna de mercurio en el capilar (una coordenada termodinámica) permanezca constante. El termómetro tendrá entonces la misma temperatura que el agua en este vaso. Repetimos el procedimiento con el otro vaso (cuerpo C). Si las columnas del termómetro son las mismas, inferimos que la temperatura de los dos vasos es la misma y la experiencia lo confirma; es decir, que si los dos vasos se ponen en contacto térmico, no tiene lugar ningún cambio de sus propiedades mensurables.

Nótese que el termómetro que se emplea en este ensayo no requiere calibración; es únicamente necesario que la columna de mercurio alcance el mismo punto en el capilar. Tal instrumento puede denominarse *termoscopio* e indica igualdad o desigualdad de temperatura sin determinar su valor numérico.

Aunque un sistema alcance con el tiempo el equilibrio térmico con su entorno, si éste se mantiene a temperatura constante, la *velocidad* a que se alcanza el equilibrio depende de la naturaleza de los límites del sistema. Si los límites están formados por una gruesa capa de un material aislante, tal como lana de vidrio, la temperatura del sistema variará muy lentamente y es útil imaginar una capa ideal que impida toda variación de temperatura. Una superficie límite con esta propiedad se denomina *adiabática* y

un sistema incluido en su interior puede permanecer indefinidamente a una temperatura distinta a la del medio ambiente, sin que alcance el equilibrio térmico con él. La superficie ideal adiabática juega en termodinámica un papel parecido al de la superficie ideal sin rozamiento en mecánica. Ninguna de las dos existe; las dos son útiles para simplificar argumentos físicos y ambas se justifican por las conclusiones correctas que se deducen de los argumentos que las aplican.

Aunque no hemos definido todavía el concepto de *calor,* puede decirse en este momento que una superficie adiabática ideal es aquella en la cual el flujo de calor a su través es cero, aun cuando exista una diferencia de temperatura entre sus caras opuestas.

En el extremo opuesto a la superficie límite adiabática está la superficie *diatérmica* compuesta por un material buen conductor térmico, como por ejemplo, una lámina delgada de cobre. La temperatura de un sistema incluido en una superficie límite diatérmica se aproxima muy rápidamente a la de su medio exterior.

1-6 TEMPERATURA EMPÍRICA Y TERMODINÁMICA

Para asignar un valor numérico a la temperatura de un sistema seleccionaremos en primer lugar algún sistema llamado *termómetro,* que posee una *propiedad termométrica* que varíe con la temperatura y se lea fácilmente. Un ejemplo es el volumen V de un líquido, como ocurre en el popular termómetro de líquido en un tubo. Los termómetros más utilizados en el trabajo experimental de precisión son, sin embargo, el *termómetro de resistencia* y el *par termoeléctrico.*

La propiedad termométrica del termómetro de resistencia es su resistencia eléctrica R. Para una buena sensibilidad, el *cambio* experimentado en la propiedad termométrica de un termómetro para una variación determinada de temperatura debe ser lo más grande posible. A temperaturas no demasiado bajas, resulta apropiado un termómetro de resistencia, que conste de un fino alambre de platino arrollado en un bastidor aislante. A temperaturas extremadamente bajas la resistividad del platino cambia sólo ligeramente con la temperatura, pero se ha encontrado que el germanio impurificado con arsénico constituye un buen termómetro de resistencia, incluso a temperaturas muy bajas.

En la fig 1-1(a) se muestra el circuito eléctrico del par termoeléctrico en su forma más simple. Cuando dos metales o aleaciones distintas en forma de alambre se unen dando lugar a un circuito completo, se produce en éste una fuerza electromotiz $\mathcal{E}$, siempre que las soldaduras A y B estén a temperaturas diferentes, siendo precisamente esta fem* la propiedad termoeléctrica del par. Para su medición se inserta en el circuito un galvanómetro o potenciómetro, lo cual introduce un par de uniones en los puntos donde se conectan los cables del instrumento. Si estos conductores son del mismo material, usualmente cobre, y si ambas uniones están a igual temperatura (*temperatura de referencia*), la fem es la misma que en un circuito simple, una de cuyas soldaduras estuviera a la temperatura de referencia. La figura 1-1(b) muestra un circuito típico de un par termoeléctrico. Las soldaduras B y C se mantienen a una temperatura de referencia conocida, por ejemplo, introduciéndolas en un vaso Dewar* que contenga hielo y agua. La soldadura A *o soldadura de ensayo* se pone en contacto con el cuerpo cuya temperatura se desea determinar.

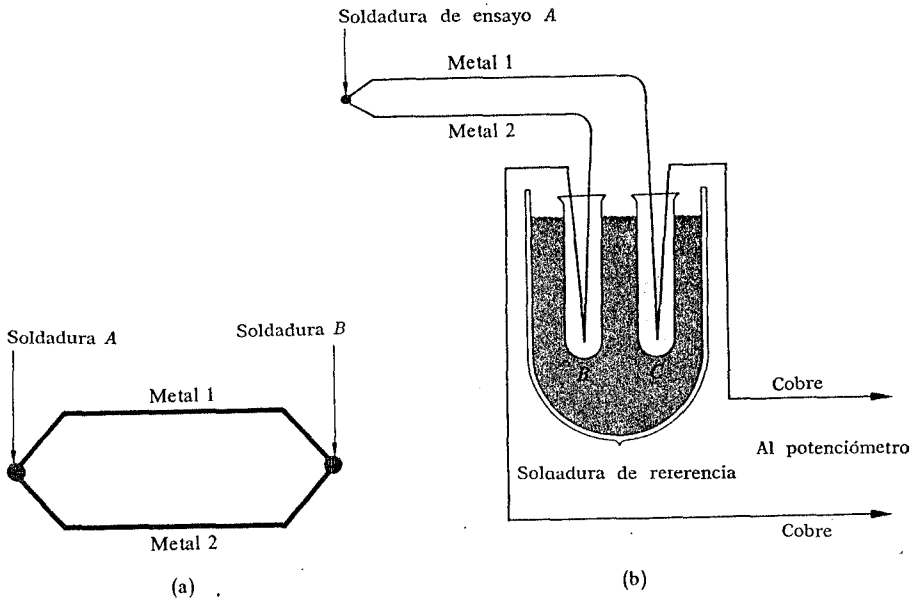


Fig. 1-1 Circuitos de un par termoeléctrico: (a) circuito simple y (b) circuito práctico mostrando la soldadura de ensayo y la soldadura de referencia.

Otro importante tipo de termómetro, aunque no apropiado para las mediciones de rutina de laboratorio es el *termómetro de gases a volumen cons-*

* N. del T. fem = fuerza electromotriz.

* Un vaso Dewar es un recipiente de dobles paredes, entre las cuales se hace el vacío para evitar que el calor se transfiera a su través. Fue inventado por Sir James Dewar, químico inglés (1848-1923).

tante, ilustrado esquemáticamente en la fig. 1-2. El gas está contenido en el bulbo C y la presión que ejerce puede medirse con un manómetro de mercurio de tubo abierto. Cuando la temperatura del gas se incrementa, el gas se expansiona, forzando el mercurio hacia abajo en el tubo B y hacia arriba en el tubo A. Los tubos A y B se comunican a través de un tubo de caucho D con un depósito de mercurio R. Elevando R el nivel del mercurio en B puede enrasarse en la señal E. El gas se mantiene así a volumen constante. Los termómetros de gases se utilizan en las oficinas de medidas patrones y en los laboratorios universitarios de investigación. Los materiales, construcción y dimensiones difieren de unos a otros laboratorios y dependen de la naturaleza del gas y del intervalo de temperaturas que interesa medir.

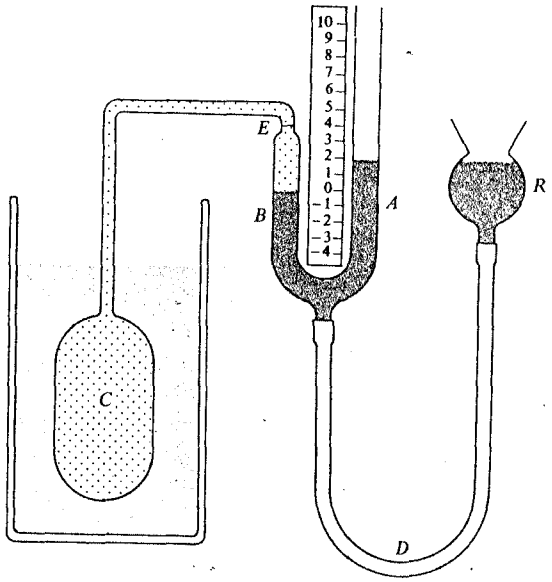


Fig. 1-2 Termómetro de gas a volumen constante.

Llamemos X al valor de cualquier propiedad termométrica, tal como la fem $\mathcal{E}$ de un par, la resistencia R de un termómetro de resistencia o la presión P de una masa fija de gas mantenido a volumen constante y θ la *temperatura empírica* del termómetro o de cualquier sistema con el cual está en equilibrio térmico. La relación entre dos temperaturas empíricas θ_2 y θ_1,

determinadas por un termómetro particular, se define igualándola con la relación correspondiente de los valores de X:

$$\frac{\theta_2}{\theta_1} = \frac{X_2}{X_1}.$$

La etapa siguiente consiste en asignar arbitrariamente un valor numérico a cierta temperatura denominada *punto fijo patrón.* Por acuerdo internacional se elige como patrón el *punto triple del agua,* que es la temperatura a la cual coexisten en equilibrio el hielo, el agua líquida y el vapor de agua. Ya veremos en la sección 8-2 que los tres estados de cualquier sustancia pueden coexistir a una sola temperatura.

Para conseguir el punto triple, mediante un recipiente que se esquematiza en la fig. 1-3, se destila agua de la máxima pureza, que tiene sustancialmente la composición isotópica del agua del océano. Una vez eliminado todo el aire se cierra herméticamente el recipiente. Mediante una mezcla frigorífica situada en el vaso interior se forma una capa de hielo a su alrededor. Al quitar la mezcla frigorífica y reemplazarla con un termómetro se funde una delgada capa de hielo. Mientras el sólido, el líquido y el vapor coexisten en equilibrio, el sistema está en el punto triple.

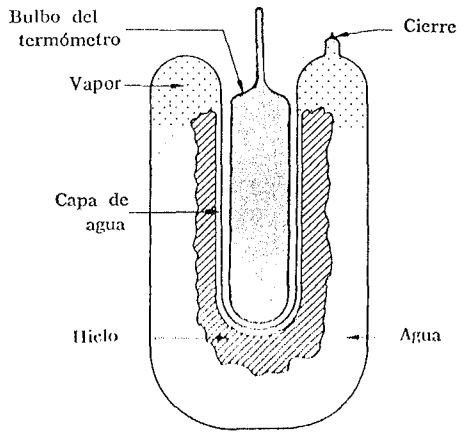


Fig. 1-3 Célula de punto triple con un termómetro en el vaso interior que funde una capa delgada de hielo de sus alrededores.

Asignando un valor arbitrario θ_3 a la temperatura del punto triple, si X_3 es el valor correspondiente de la propiedad termométrica de un termómetro, la temperatura empírica θ correspondiente al valor de la propiedad X es

$$\frac{\theta}{\theta_3} = \frac{X}{X_3},$$

o sea

$$\theta = \theta_3 \frac{X}{X_3}. \tag{1-1}$$

La tabla 1-1 nos ofrece los valores de las propiedades termométricas de cuatro termómetros distintos para un cierto número de temperaturas y el cociente entre la propiedad a cada temperatura y su valor en el punto triple. El primer termómetro es un par cobre-constantán, el segundo es un termómetro de resistencia de platino, el tercero es un termómetro de hidrógeno a volumen constante que se ha llenado a una presión de 6,80 atm, en el punto triple, y el cuarto es también un termómetro de hidrógeno a volumen constante, pero llenado a una presión inferior, 1,00 atm, en el punto triple. Los valores de estas propiedades termométricas se dan para el punto de ebullición normal (PEN) del nitrógeno, punto de ebullición normal del oxígeno, punto de sublimación normal (PSN) del dióxido de carbono, punto triple del agua, punto de ebullición normal del agua y punto de ebullición normal del estaño.

Tabla 1-1 Comparación de termómetros.

Sistema	(Cu–Constantan) $\mathscr{E}$, mV	$\frac{\mathscr{E}}{\mathscr{E}_3}$	(Pt) R, ohms*	$\frac{R}{R_3}$	(H_2, V const) P, atm	$\frac{P}{P_3}$	(H_2, V const) P, atm	$\frac{P}{P_3}$
N_2 (PEN)	0,73	0,12	1,96	0,20	1,82	0,27	0,29	0,29
O_2 (PEN)	0,95	0,15	2,50	0,25	2,13	0,31	0,33	0,33
CO_2 (PSN)	3,52	0,56	6,65	0,68	4,80	0,71	0,72	0,72
H_2O (PT)	$\mathscr{E}_3 = 6{,}26$	1,00	$R_3 = 9{,}83$	1,00	$P_3 = 6{,}80$	1,00	$P_3 = 1{,}00$	1,00
H_2O (PEN)	10,05	1,51	13,65	1,39	9,30	1,37	1,37	1,37
Sn (PEN)	17,50	2,79	18,56	1,89	12,70	1,87	1,85	1,85

Como vemos surge una complicación. La relación entre las propiedades termométricas a cada temperatura es distinta para los cuatro termómetros, de modo que para un valor determinado de θ_3 la temperatura empírica θ es distinta en todos ellos. Sin embargo, el acuerdo es más íntimo para los dos

* Georg S. Ohm, físico alemán (1787-1854).

termómetros de hidrógeno y experimentalmente se comprueba que los termómetros de gas a volumen constante que emplean distintos gases concuerdan mejor cuanto más baja es la presión P_3 en el punto triple. Esto viene ilustrado en la fig. 1-4 que muestra las gráficas de la relación P_v/P_3 para cuatro termómetros diferentes de gas a volumen constante, representadas en función de la presión P_3. La presión P_v es la del punto de ebullición normal del agua (punto del vapor). Las medidas experimentales, naturalmente, no pueden prolongarse hasta la presión cero de P_3, pero las curvas extrapoladas cortan todas al eje vertical en un punto común, para el cual $P_v/P_3 = 1{,}3660$. A cualquier otra temperatura, las gráficas extrapoladas se cortan también en un punto común (distinto), de modo que *todos los termómetros de gas a volumen constante concuerdan* cuando sus lecturas se extrapolan a la presión nula P_3. Por tanto, definiremos la *temperatura empírica del gas* como

$$\theta_g = \theta_3 \times \lim_{P_3 \to 0} \left(\frac{P}{P_3}\right)_V, \tag{1-2}$$

en donde el subíndice V indica que las presiones se miden a volumen constante. Por tanto, las temperaturas definidas de este modo resultan ser independientes de las propiedades de cualquier gas particular; de todos modos, dependen del comportamiento general característico de los gases y en ese sentido no son totalmente independientes de las propiedades de un material determinado.

Todavía nos queda la cuestión de asignar un valor numérico a la temperatura del punto triple θ_3. Antes de 1954, las temperaturas de los gases

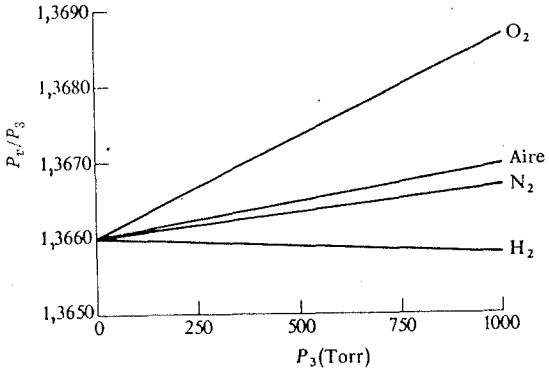


Fig. 1-4 Lecturas de un termómetro de gas a volumen constante correspondientes a la temperatura de condensación del vapor de agua cuando se utilizan diferentes gases para valores diversos de P_3.

se definían en función de *dos* puntos fijos: el punto de ebullición normal del agua pura (*punto del vapor*) y la temperatura de equilibrio del hielo puro y el agua saturada de aire a la presión de 1 atmósfera (*punto del hielo*). (Las temperaturas del punto triple y del punto del hielo no son exactamente iguales, pues la presión del punto triple no es 1 atm, sino la presión de vapor del agua, 4,58 torr; además, el hielo está en equilibrio con agua pura y no con agua saturada de aire. Esto se trata más adelante, en la sección 7-6.)

Si designamos con los subíndices v y h los valores correspondientes a los puntos del vapor y del hielo, las temperaturas θ_v y θ_h fueron definidas mediante las ecuaciones

$$\frac{\theta_v}{\theta_h} = \left(\frac{P_v}{P_h}\right)_V, \qquad \theta_v - \theta_h = 100 \text{ grados.}$$

(La relación entre las presiones corresponde al valor límite extrapolado a la presión nula.) Resolviendo estas ecuaciones para θ_h resulta

$$\theta_h = \frac{100P_h}{P_v - P_h} = \frac{100}{(P_v/P_h) - 1}. \tag{1-3}$$

El mejor valor experimental de la relación P_v/P_h resulta ser 1,3661. (Este valor difiere ligeramente del valor límite de la relación P_v/P_3 de la fig. 1-4 que resulta valer 1,3660, ya que la temperatura del punto triple es algo mayor que la del punto del hielo.) Por tanto, de la ecuación (1-3) resulta

$$\theta_h = \frac{100}{1{,}3661 - 1} = 273{,}15 \text{ grados}$$

y de acuerdo con las ecuaciones que definen a θ_v y θ_h

$$\theta_v = 373{,}15 \text{ grados.}$$

Experimentalmente se encuentra que la temperatura del punto triple θ_3, es 0,01 grados superior a la del punto del hielo; por tanto, el mejor valor experimental de θ_3 es

$$\theta_3 = 273{,}16 \text{ grados.}$$

Con objeto de que las temperaturas basadas en un simple punto fijo, el punto triple del agua, estén de acuerdo con las basadas en los dos puntos fijos, los puntos del hielo y del vapor, a la temperatura del punto triple, se le asigna el valor

$$\theta_3 = 273{,}16 \text{ grados (*exactamente*).}$$

Por tanto,

$$\theta_g = 273{,}16 \times \lim_{P_3 \to 0} \left(\frac{P}{P_3}\right)_V. \tag{1-4}$$

En la sección 5-2 veremos cómo, siguiendo una sugerencia debida a Lord Kelvin*, la relación entre dos temperaturas puede definirse sobre la base del segundo principio de la termodinámica, de forma completamente independiente de las propiedades de cualquier material particular. Las temperaturas definidas de este modo se denominan *temperaturas termodinámicas* o *absolutas* y se representan por la letra T. Demostraremos también que las temperaturas termodinámicas son iguales a las temperaturas de los gases definidas anteriormente. Como todas las ecuaciones termodinámicas se expresan mejor en función de la temperatura termodinámica, usaremos desde ahora en adelante el símbolo T para la temperatura, entendiéndose que puede medirse experimentalmente con un termómetro de gas.

Durante muchos años ha sido costumbre hablar de una temperatura termodinámica expresándola en «grados kelvin» (grados K). La palabra grado, así como el símbolo correspondiente se omiten ahora. La unidad de temperatura es 1 kelvin (1 K), del mismo modo que la unidad de energía es 1 joule (1 J)†, y así decimos, por ejemplo, que la temperatura del punto triple es 273,16 kelvin (273,16 K). La unidad de temperatura tiene así el mismo tratamiento que el de cualquier otra magnitud física. Finalmente, aceptando por el momento que $T = \theta_g$, puede escribirse

$$T = 273{,}16 \text{ K} \times \lim_{P_3 \to 0} \left(\frac{P}{P_3}\right)_V. \tag{1-5}$$

La temperatura Celsius‡ t (primeramente llamada temperatura centígrada) se define por la ecuación

$$t = T - T_h \tag{1-6}$$

en donde T_h es la temperatura termodinámica del punto del hielo, igual a 273,15 K. La *unidad* empleada para expresar la temperatura Celsius es el grado Celsius (°C), que es igual al kelvin. Así, en el punto del hielo, donde $T = T_h$, $t = 0$°C; en el punto triple del agua, donde $T = 273{,}16$ K, $t = 0{,}01$°C, y en el punto del vapor, $t = 100$°C. Una *diferencia* de temperaturas puede expresarse igualmente en grados Celsius (°C) o en kelvin.

---

* William Thomson, Lord Kelvin, físico escocés (1824-1907).
† James P. Joule, físico británico (1818-1889).
‡ Anders Celsius, astrónomo sueco (1701-1744).

Las escalas Rankine* y Fahrenheit**, utilizadas comúnmente en ingeniería en los Estados Unidos, están relacionadas del mismo modo que las escalas Kelvin y Celsius. Originalmente estas escalas fueron definidas en función de dos puntos *fijos*, pero tomando como diferencia entre el punto del vapor y el punto del hielo el valor de 180 grados en lugar de 100 grados. Ahora se definen en función de la escala Kelvin a través de la relación

$$1\ \mathrm{R} = \frac{5}{9}\ \mathrm{K}\ (\text{exactamente}). \tag{1-7}$$

Así, la temperatura termodinámica del punto del hielo es

$$T_h = \frac{9\ \mathrm{R}}{5\ \mathrm{K}} \times 273{,}15\ \mathrm{K} = 491{,}67\ \mathrm{R}.$$

La temperatura Fahrenheit t se define por la ecuación

$$t = T - 459{,}67\ \mathrm{R}, \tag{1-8}$$

en donde T es la temperatura termodinámica expresada en rankines. La unidad de temperatura Fahrenheit es el grado Fahrenheit (°F), que es igual al rankine. Así, en el punto del hielo, en donde $T = T_h = 491{,}67$ R, $t = 32{,}00$°F, y en el punto del vapor, $t = 212{,}00$ °F. Una *diferencia* de temperaturas puede expresarse igualmente en rankines o en grados Fahrenheit (°F). Estas es-

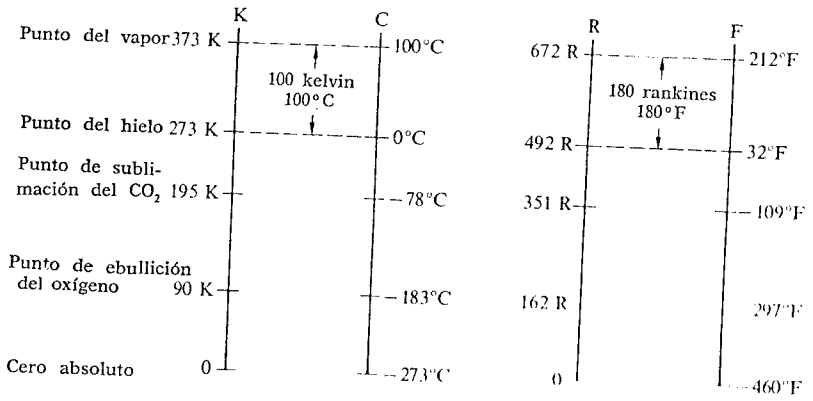


Fig. 1-5 Comparación de las temperaturas Kelvin, Celsius, Rankine y Fahrenheit. Las temperaturas han sido redondeadas al grado más próximo.

* William J. M. Rankine, ingeniero escocés (1820-1872).
** Gabriel D. Fahrenheit, físico alemán (1686-1736).

calas han dejado de usarse en mediciones científicas. En la fig. 1-5 se comparan algunas temperaturas Kelvin, Celsius, Rankine y Fahrenheit.

1-7 ESCALA PRÁCTICA INTERNACIONAL DE TEMPERATURAS

Para vencer las dificultades prácticas que supone la determinación directa de la temperatura termodinámica por termometría de gases y con objeto de unificar las escalas nacionales existentes en 1927, la 7.ª Conferencia General de Pesas y Medidas adoptó una escala internacional de temperaturas. Su objetivo era proporcionar una escala práctica de temperaturas que fuera fácil y exactamente reproducible y que ofreciese con la máxima aproximación las temperaturas termodinámicas. Esta escala fue revisada en 1948, en 1960 y en 1968. Ahora se conoce como la *escala práctica internacional de temperaturas de 1968* (IPTS-68).

La temperatura práctica internacional Kelvin se representa por el símbolo T_{68} y la temperatura práctica internacional Celsius por el símbolo t_{68}. La relación entre T_{68} y t_{68} es

$$t_{68} = T_{68} - 273{,}15\ \mathrm{K}.$$

Las unidades de T_{68} y t_{68} son el kelvin (K) y el grado Celsius (°C), del mismo modo que en el caso de la temperatura termodinámica T y la temperatura Celsius t.

La escala IPTS-68 está basada en los valores asignados a las temperaturas de cierto número de estados de equilibrio reproducibles (puntos fijos) y en instrumentos patrones calibrados a dichas temperaturas. Dentro de los límites de la exactitud experimental, las temperaturas asignadas a los puntos fijos son iguales a los mejores valores obtenidos en 1968 de las temperaturas *termodinámicas* de los puntos fijos. La interpolación entre

Tabla 1-2 Temperaturas asignadas para algunos puntos fijos en la definición de la escala práctica internacional de temperaturas de 1968 (IPTS-68).

Punto fijo	T_{68} (K)	t_{68} (°C)
Punto triple del hidrógeno	13,81	−259,34
Punto de ebullición del neon	27,102	−246,048
Punto triple del oxígeno	54,361	−218,789
Punto triple del agua	273,16	0,01
Punto de ebullición del agua	373,15	100
Punto de fusión del cinc	692,73	419,58
Punto de fusión de la plata	1235,08	961,93
Punto de fusión del oro	1337,58	1064,43

las temperaturas de los puntos fijos se logra por fórmulas que establecen la relación entre las indicaciones de los instrumentos patrones y los valores de la temperatura práctica internacional. Algunos de estos estados de equilibrio y las temperaturas que se les asignan en la escala práctica internacional se dan en la tabla 1-2.

El instrumento patrón utilizado entre 13,81 K y 630,74 °C es el termómetro de resistencia de platino. Se utilizan fórmulas específicas para el cálculo de la temperatura práctica internacional a partir de los valores medidos de la resistencia del termómetro dentro de este intervalo y las constantes de estas fórmulas se determinan midiendo la resistencia en los puntos fijos específicos entre el punto triple del hidrógeno y el punto de fusión del cinc.

En el intervalo de 630,74°C a 1064,43°C, el instrumento patrón es un termopar de platino y una aleación de platino y 10 % de rodio. El termopar se calibra midiendo su fem a una temperatura de 630,74°C, como en el caso del termómetro de resistencia de platino y en los puntos de fusión normal de la plata y del oro.

A temperaturas superiores al punto de fusión del oro (1337,58 K o 1064,43°C) la temperatura práctica internacional se determina midiendo el poder emisivo (radiancia) de su cuerpo negro y calculando la temperatura a partir de la ley de radiación de Planck* (véase sección 13-2). El punto de fusión del oro, 1337,58 K, se utiliza como temperatura de referencia, junto con el mejor valor experimental de la constante c_2 de la ley de radiación de Planck dada por

$$c_2 = 0{,}014388 \text{ m K}.$$

Para la descripción completa de los procedimientos seguidos en la determinación de las temperaturas IPTS-68, véase el artículo correspondiente en *Metrologia*, Vol. 5, N.° 2 (abril 1969). La escala IPTS-68 no está definida por debajo de una temperatura de 13,8 K. En «Heat and Thermodynamics», 5.ª ed., de Mark W. Zemansky (McGraw-Hill), puede hallarse la descripción de los procedimientos experimentales en este intervalo.

1-8 EQUILIBRIO TERMODINÁMICO

Cuando un sistema arbitrario está aislado y abandonado a sí mismo, sus propiedades, en general, variarán con el tiempo. Si inicialmente existen diferencias de temperatura entre partes del sistema, después de un tiempo suficientemente largo la temperatura será la misma en todos los puntos y entonces se dice que el sistema se encuentra en *equilibrio térmico.*

* Max K. E. L. Planck, físico alemán (1858-1947).

Si existen variaciones de presión o de tensión elástica dentro del sistema, partes de él se desplazarán, se expansionarán o se contraerán. Eventualmente, estos movimientos, expansiones o contracciones, cesarán y, cuando esto ocurra, diremos que el sistema está en equilibrio *mecánico.* Esto no significa necesariamente que la presión sea la misma en todos sus puntos. Consideremos una columna vertical de fluido en el campo gravitatorio terrestre. La presión del fluido decrece con la altura, pero cada elemento del fluido está en equilibrio mecánico bajo la influencia de su propio peso y de una fuerza igual hacia arriba que surge de la diferencia de presión entre sus superficies superior e inferior.

Finalmente, supongamos que un sistema contiene sustancias que pueden reaccionar químicamente. Después de un tiempo suficientemente largo habrán tenido lugar todas las reacciones químicas posibles y el sistema se dice que está en *equilibrio químico.*

Un sistema que está en equilibrio térmico, mecánico y químico se dice que está en *equilibrio termodinámico.* Fundamentalmente consideraremos sistemas que estén en equilibrio termodinámico o aquellos que discrepen muy poco de este equilibrio. A menos que se especifique de otro modo, el «estado» de un sistema implica un estado de equilibrio. En esta exposición se supone que el sistema no está dividido en porciones, en las cuales, por ejemplo, la presión varía de unas a otras, aunque en cada porción se aproxime a un valor constante.

1-9 PROCESOS

Cuando alguna de las propiedades de un sistema cambia, el estado del sistema se modifica y se dice que experimenta un *proceso* o *transformación.* Si el proceso se realiza de tal modo que en cada instante el sistema difiere sólo infinitesimalmente de un estado de equilibrio, el proceso se denomina *cuasiestático* (es decir, casi estático). Un proceso cuasiestático se aproxima, por tanto, a *una sucesión de estados de equilibrio.* Si existen diferencias finitas con el equilibrio el proceso es *no cuasiestático.*

Consideremos un gas en un cilindro dotado de un pistón desplazable. Supongamos que las paredes y el pistón del cilindro están formados por superficies adiabáticas y despreciemos cualquier efecto del campo gravitatorio terrestre. Con el pistón en reposo, el gas llega a alcanzar un estado de equilibrio en el cual su temperatura, presión y densidad son iguales en todos los puntos. Si el pistón desciende ahora bruscamente, la presión, la temperatura y densidad del gas que está inmediatamente por debajo del pistón aumentarán cantidades finitas por encima de sus valores de equilibrio y el proceso es no cuasiestático. Para comprimir el gas cuasiestáticamente, el pistón debe descender muy lentamente, a fin de que los procesos de propagación de ondas, amortiguamiento viscoso y conducción térmica den lugar

en todo momento a un estado esencialmente de equilibrio mecánico y térmico.

Supongamos que deseamos incrementar la temperatura de un sistema desde un valor inicial T_1 a un valor final T_2. La temperatura *podría* incrementarse encerrando el sistema dentro de unos límites diatérmicos y manteniendo el medio exterior del sistema a la temperatura T_2. Sin embargo, el proceso no sería cuasiestático porque la temperatura del sistema próxima a los límites se incrementaría más rápidamente que en los puntos internos y el sistema no pasaría por una sucesión de estados de equilibrio térmico. Para incrementar la temperatura cuasiestáticamente, los límites deben estar inicialmente a la temperatura T_1 y después aumentar ésta con la suficiente lentitud para que en todo momento sea sólo un infinitésimo superior a la del sistema.

Todos los procesos reales son no cuasiestáticos porque tienen lugar con diferencias finitas de presión, temperatura, etc., entre partes de un sistema. Sin embargo, el concepto de proceso cuasiestático es útil e importante en termodinámica.

Muchos procesos se caracterizan por el hecho de que alguna propiedad de un sistema permanece constante durante el proceso. Cuando el volumen del sistema permanece constante, el proceso se denomina *isostérico* o *isócoro*. Si la presión permanece constante, el proceso se llama *isobárico*. Un proceso a temperatura constante se llama *isotérmico*.

Un proceso que se realiza en un sistema incluido en límites adiabáticos, se llama proceso *adiabático*. Como se estableció anteriormente, tal proceso puede describirse también como aquél en el cual no hay flujo de calor a través de los límites. Muchos procesos reales, como la simple carrera del pistón de un motor de combustión interna están muy próximos al adiabático porque tienen lugar en un tiempo tan corto, que el flujo de calor que entra o sale del sistema es extraordinariamente pequeño. Un proceso puede también hacerse adiabático regulando la temperatura del medio exterior, de tal modo que el proceso tenga lugar a la misma temperatura del sistema.

Un proceso *reversible* puede definirse como aquél cuyo «sentido» pueda invertirse por un cambio infinitesimal en alguna propiedad del sistema. Así, si la temperatura de un sistema dentro de unos límites diatérmicos es siempre ligeramente inferior que la de su entorno, existirá un flujo de calor procedente de éste hacia el sistema; mientras que si la temperatura del sistema es ligeramente superior a la del medio exterior, existirá un flujo de calor en sentido opuesto. Tal proceso es, por tanto, *reversible*, así como *cuasiestático*.

Si existe una diferencia finita de temperaturas entre el sistema y el medio ambiente, el sentido del flujo de calor no puede invertirse por un cambio *infinitesimal* en la temperatura del sistema y el proceso es *irreversible*, así como *no cuasiestático*. Supongamos, sin embargo, que los límites del sistema son casi, pero no totalmente adiabáticos, de modo que el flujo de calor es muy pequeño, incluso con una diferencia finita de temperaturas. El sistema está entonces muy próximo al equilibrio térmico en todo momento y el proceso es cuasiestático, aunque no es reversible.

La lenta compresión o expansión de un gas en un cilindro provisto de un pistón es cuasiestática; pero si hay una fuerza de rozamiento f entre el pistón y el cilindro cuando aquél está en movimiento, el proceso es no reversible. La fuerza ejercida sobre el pistón por el gas cuando éste se expande difiere en $2f$ respecto a cuando el gas se comprime. Por tanto, el sentido del movimiento del pistón puede invertirse sólo por un cambio finito en la presión del gas. Todos los procesos reversibles son necesariamente cuasiestáticos, pero un proceso cuasiestático no es necesariamente reversible. Los términos *reversible* e *irreversible* tienen además un profundo significado, que sólo puede entenderse completamente después de exponer el segundo principio de la termodinámica.

PROBLEMAS

1-1 Establecer si es posible que el razonamiento exclusivamente termodinámico se utilice para determinar: (a) la velocidad media de las moléculas de un gas; (b) la relación entre la dependencia de la presión de la capacidad calorífica específica de un sólido y la dependencia de la temperatura de su volumen; (c) la magnitud del momento magnético de un gas; (d) la relación entre la presión y la temperatura de la radiación electromagnética en una cavidad; (e) la magnitud de la capacidad calorífica específica de un sólido. Justificar brevemente las respuestas.

1-2 ¿Cuáles de las siguientes magnitudes son extensivas y cuáles intensivas? (a) El momento magnético de un gas. (b) El campo eléctrico E en un sólido. (c) La longitud de un alambre. (d) La tensión superficial de una película de aceite.

1-3 La densidad del agua en unidades cgs es 1 g cm^{-3}. Calcular: (a) la densidad en unidades MKS; (b) el volumen específico en m^3 kg^{-1}; (c) el volumen específico molal. (d) Hacer los mismos cálculos para el aire, cuya densidad es 0,00129 g cm^{-3}. El peso molecular medio del aire es 29; es decir, la masa de 1 kilomol de aire es 29 kg.

1-4 Estimar la presión que ejercemos sobre el suelo cuando estamos de pie. Expresar la respuesta en atmósferas y en Torr.

1-5 Una atmósfera normal se define como la presión producida por una columna de mercurio de 76 cm exactamente de altura a una temperatura de 0°C en un lugar donde g = 980,665 cm s^{-2}. (a) ¿Por qué es necesario especificar la temperatura y la aceleración de la gravedad en esta definición?. (b) Calcular la presión en N m^{-2} producida por una columna de mercurio de densidad 13,6 g cm^{-3}, de 76 cm de altura en un lugar donde g = 980 cm s^{-2}.

1-6 Dos recipientes llenos de gas están conectados por un tubo largo y delgado, térmicamente aislado. El recipiente A está rodeado por límites adiabáticos, mientras que la temperatura del recipiente B puede variarse por contacto con un cuer-

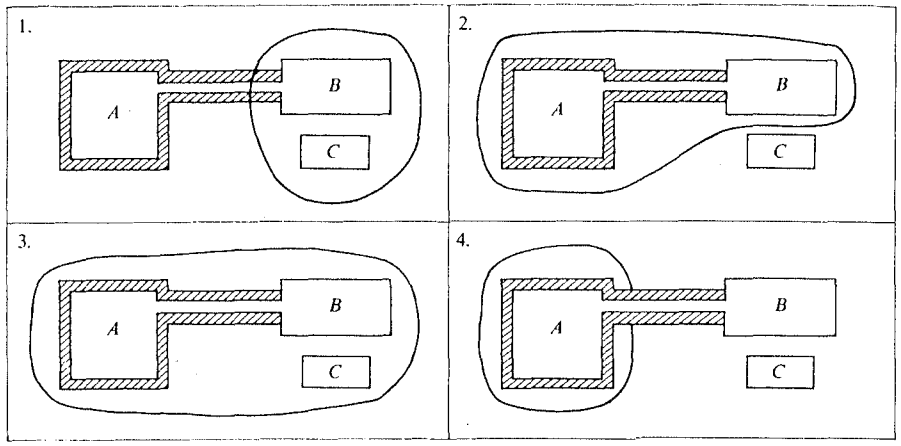


Figura 1-6

po C que se encuentra a temperatura distinta. En la fig. 1-6 estos sistemas se muestran con una variedad de límites. ¿Qué figura representa: (a) un sistema abierto encerrado dentro de un límite adiabático?; (b) ¿un sistema abierto encerrado dentro de un límite diatérmico?; (c) ¿un sistema cerrado incluido en un límite diatérmico?; (d) ¿un sistema cerrado incluido en un límite adiabático?

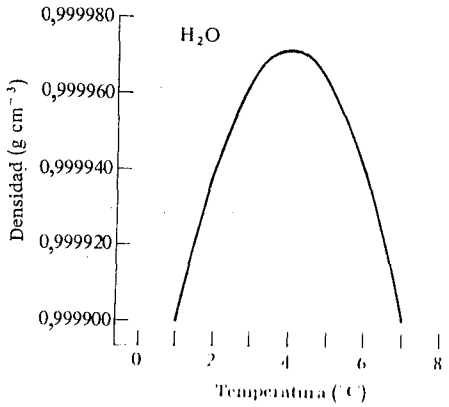


Figura 1-7

1-7 Un termoscopio formado por un tubo de vidrio con agua se usa para determinar si dos sistemas separados se encuentran en equilibrio térmico. La densidad del agua, indicada en la fig. 1-7, es el parámetro termométrico. Supóngase que cuando el termoscopio se inserta en cada uno de los sistemas, el agua se eleva a la misma altura que corresponde a una densidad de 0,999945 g cm^{-3}. (a) ¿Están los sistemas necesariamente en equilibrio térmico? (b) ¿Cambiaría la altura del agua en el termoscopio si los sistemas se pusieran en contacto térmico? (c) ¿Si hubiese un cambio en la parte (b), aumentaría o disminuiría la altura?

1-8 Utilizando los datos de la tabla 1-1 determinar la temperatura empírica del punto normal de sublimación del CO_2 cuando se mide con el termopar, el termómetro de platino, el termómetro de hidrógeno a alta presión y el termómetro de hidrógeno a baja presión.

1-9 La altura de la columna de mercurio en cierto termómetro de vidrio es de 5,00 cm cuando el termómetro está en contacto con agua en su punto triple. Consideremos la altura de la columna de mercurio como la propiedad termométrica X y sea θ la temperatura empírica determinada por este termómetro. (a) Calcular la temperatura empírica medida cuando la altura de la columna de mercurio es 6,00 cm. (b) Calcular la altura de la columna de mercurio en el punto del vapor. (c) Si X puede medirse con una precisión de 0,01 cm, decir si puede utilizarse este termómetro para distinguir entre el punto del hielo y el punto triple.

1-10 Una temperatura t^* se define por la ecuación

$$t^* = a\theta^2 + b,$$

en la que a y b son constantes y θ es la temperatura empírica determinada por el termómetro de vidrio del problema anterior. (a) Determinar los valores numéricos de a y b si $t^* = 0$ en el punto del hielo y $t^* = 100$ en el punto del vapor. (b) Determinar el valor de t^* cuando la altura de la columna de mercurio es $X = 7{,}00$ cm. (c) Determinar la altura de la columna de mercurio cuando $t^* = 50$. (d) Representar t^* en función de X.

1-11 Supongamos que a la temperatura del punto del vapor se le asigna el valor numérico 100 y que la relación entre dos temperaturas se define por la relación límite, cuando $P_3 \to 0$ entre las presiones correspondientes de un gas mantenido a volumen constante. Determinar: (a) el mejor valor experimental de la temperatura del punto del hielo en esta escala y (b) el intervalo de temperatura entre los puntos del hielo y del vapor.

1-12 Supongamos que se asigna un valor numérico exactamente igual a 492 a la temperatura del punto del hielo y que la relación entre dos temperaturas se define por el cociente límite, cuando $P_h \to 0$, de las presiones correspondientes de un gas que se mantiene a volumen constante. Determinar: (a) el mejor valor experimental de la temperatura del punto del vapor en esta escala y (b) el intervalo de temperatura entre los puntos del hielo y del vapor.

1-13 La presión de un gas ideal mantenido a volumen constante viene dada por la ecuación

$$P = AT$$

en donde T es la temperatura termodinámica y A una constante. Sea T^* una temperatura definida por

$$T^* = B \ln CT$$

en donde B y C son constantes. La presión P es de 0,1 atm en el punto triple del agua. La temperatura T^* es 0 en el punto triple y T^* es 100 en el punto del vapor. (a) Determinar los valores de A, B y C. (b) Determinar el valor de T^* cuando $P = 0{,}15$ atm. (c) Determinar el valor de P cuando T^* es 50. (d) ¿Cuál es el valor de T^* en el cero absoluto? (e) Representar gráficamente T^* en función de la temperatura Celsius t para $-200°C < t < 200°C$.

1-14 Cuando una soldadura de un par termoeléctrico se mantiene en el punto del hielo y la otra se encuentra a la temperatura Celsius t, la fem $\mathscr{E}$ del par viene dada por una función cuadrática de t:

$$\mathscr{E} = \alpha t + \beta t^2.$$

Si $\mathscr{E}$ se expresa en milivolts, los valores numéricos de α y β para cierto termopar resultan ser

$$\alpha = 0{,}50, \qquad \beta = -1 \times 10^{-3}.$$

(a) Determinar la fem para $t = -100°C$, $200°C$, $400°C$ y $500°C$ y representar gráficamente $\mathscr{E}$ en función de t. (b) Suponer que la fem se toma como propiedad termométrica y que una escala de temperatura t^* se define por la ecuación lineal

$$t^* = a\mathscr{E} + b.$$

Sea $t^* = 0$ en el punto del hielo y $t^* = 100$ en el punto del vapor. Determinar los valores numéricos de a y b y representar $\mathscr{E}$ en función de t^*. (c) Determinar los valores de t^* cuando $t = -100°C$, $200°C$, $400°C$ y $500°C$ y representar gráficamente t^* en función de t dentro de este intervalo. (d) ¿Es la escala t^* una escala Celsius? ¿Tiene esta escala ventajas o inconvenientes en comparación con la IPTS?

1-15 La temperatura termodinámica del punto de ebullición normal del nitrógeno es 77,35 K. Calcular el valor correspondiente de las temperaturas: (a) Celsius, (b) Rankine y (c) Fahrenheit.

1-16 La temperatura termodinámica del punto triple del nitrógeno es 63,15 K. Utilizando los datos del problema anterior, ¿qué diferencia de temperatura existe entre el punto de ebullición y el punto triple del nitrógeno en las escalas: (a) Kelvin, (b) Celsius, (c) Rankine y (d) Fahrenheit? Indicar la unidad apropiada en cada respuesta.

1-17 Una mezcla aislada de hidrógeno y oxígeno alcanza un estado de temperatura y presión constantes. La mezcla explota con una chispa de energía despreciable y de nuevo alcanza un estado de temperatura y presión constantes. (a) ¿Es el estado inicial un estado de equilibrio? (b) ¿Es el estado final un estado de equilibrio? Razonar las respuestas.

1-18 (a) Describir cómo es posible que un sistema conteniendo dos gases se encuentre en equilibrio mecánico, pero no en equilibrio térmico o químico. (b) Describir cómo un sistema formado por dos gases puede estar en equilibrio térmico, pero no en equilibrio mecánico o químico. (c) Describir cómo un sistema formado por dos gases puede estar en equilibrio térmico y mecánico, pero no en equilibrio químico.

1-19 En un gráfico de V en función de T dibujar y señalizar las líneas que indican los siguientes procesos a partir del mismo estado inicial T_0, V_0: (a) una expansión isotérmica; (b) una compresión isotérmica; (c) un incremento de temperatura a volumen constante (isócoro).

1-20 Dar un ejemplo de: (a) un proceso isócoro reversible; (b) un proceso cuasiestático, adiabático, isobárico; (c) un proceso isotérmico irreversible. Especificar cuidadosamente el sistema en cada caso.

1-21 Utilizando una nomenclatura semejante a la del problema anterior, caracterizar los siguientes procesos. (a) La temperatura de un gas, encerrado en un cilindro provisto de un pistón sin rozamiento se incrementa lentamente. La presión permanece constante. (b) Un gas encerrado en un cilindro provisto de un pistón se expande lentamente. La temperatura permanece constante. Existe una fuerza de fricción entre la pared del cilindro y el pistón. (c) Un gas encerrado en un cilindro provisto de un pistón sin rozamiento se comprime rápidamente. (d) Un trozo de hierro incandescente se echa en agua fría. (Suponer que el sistema es el metal que no se contrae ni se dilata.) (e) Un péndulo con un soporte sin rozamiento oscila alrededor de su posición de equilibrio. (f) Una bala se empotra en un blanco.

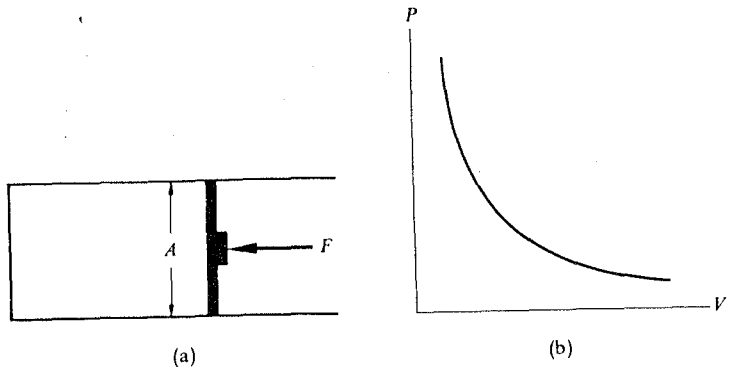


Figura 1-8

1-22 Un gas se encierra en un cilindro provisto de un pistón de sección A, como indica la fig. 1-8(a). La relación entre la presión y el volumen del gas a una temperatura constante T, se indica en la fig. 1-8(b). Representar de un modo semejante la relación entre la fuerza externa F y el área A, F/A, en función de V cuando el gas (a) se comprime lentamente y (b) se expande lentamente a la temperatura T. Existe una fuerza de fricción por deslizamiento f entre el pistón y el cilindro.

Capítulo 2

Ecuaciones de estado

2-1 ECUACIONES DE ESTADO
2-2 ECUACIÓN DE ESTADO DE UN GAS IDEAL
2-3 SUPERFICIE *P-v-T* DE UN GAS IDEAL
2-4 ECUACIÓN DE ESTADO DE LOS GASES REALES
2-5 SUPERFICIES *P-v-T* DE LAS SUSTANCIAS REALES
2-6 ECUACIONES DE ESTADO DE SISTEMAS DISTINTOS A LOS *P-v-T*
2-7 DERIVADAS PARCIALES. DILATACIÓN Y COMPRESIBILIDAD
2-8 CONSTANTES CRÍTICAS DE UN GAS DE VAN DER WAALS
2-9 RELACIONES ENTRE DERIVADAS PARCIALES
2-10 DIFERENCIALES EXACTAS

2-1 ECUACIONES DE ESTADO

Experimentalmente se encuentra que sólo un número mínimo de las propiedades de una sustancia pura pueden tomar valores arbitrarios. Los valores de las restantes propiedades vienen determinados por la naturaleza de la sustancia. Por ejemplo, supongamos que en un tanque vacío se introduce gas oxígeno, manteniendo el tanque y su contenido a la temperatura termodinámica T. El volumen V del gas introducido viene determinado por el del tanque y la masa m del gas depende de la cantidad introducida. Una vez conocidos T, V y m la presión P del gas depende de la naturaleza del oxígeno y no se le puede dar cualquier valor arbitrario. Resulta, pues, que existe cierta relación entre las propiedades P, V, T y m que, en general, puede expresarse en la forma

$$f(P, V, T, m) = 0. \tag{2-1}$$

Esta relación se conoce con el nombre de *ecuación de estado* de la sustancia. Si se fijan tres *cualesquiera* de las propiedades, la cuarta queda determinada.

En algunos casos son necesarias otras propiedades además de las relacionadas anteriormente para describir por completo el estado del sistema y estas propiedades deben incluirse en la ecuación de estado. Son ejemplos el área y la tensión superficial de una superficie líquido-vapor, la imanación y la densidad de flujo en un material magnético y la carga en una célula electrolítica. Sin embargo, de momento, sólo consideraremos aquellos sistemas cuyo estado pueda describirse completamente por las propiedades P, V, T y m.

La ecuación de estado puede escribirse de forma que sólo dependa de la *naturaleza* de la sustancia y no de la *cantidad* de sustancia presente, reemplazando todas las propiedades extensivas por sus correspondientes valores específicos por unidad de masa o por mol. Así, si las propiedades V y m se combinan en la forma $v = V/m$ que es una propiedad intensiva, la ecuación de estado se convierte en

$$f(P, v, T) = 0. \tag{2-2}$$

La ecuación de estado varía de una sustancia a otra. En general, es una relación extraordinariamente complicada y a menudo se expresa como una serie de potencias convergente. Una idea general de la naturaleza de la función se obtiene con mayor claridad presentando los datos en forma gráfica.

2-2 ECUACIÓN DE ESTADO DE UN GAS IDEAL

Supongamos que se ha medido la presión, volumen, temperatura y masa de cierto gas en un amplio intervalo de estas variables. En vez del volumen real V, emplearemos el volumen molal específico $v = V/n$. Suponga-

mos que todos los datos se hayan tomado a una temperatura absoluta dada T y que se calcula para cada medida individual la razón Pv/T; trazaremos una gráfica con estos cocientes como ordenadas, y las presiones como abscisas. Experimentalmente se ve que estos cocientes se sitúan en una curva suave, cualquiera que sea la temperatura, pero que las razones correspondientes a diferentes temperaturas se sitúan en curvas distintas. En la fig. 2-1 se han representado los datos para el dióxido de carbono correspondientes a tres temperaturas. La característica notable de estas curvas es: (a) que todas ellas convergen exactamente en el mismo punto del eje vertical, cualquiera que sea la temperatura y (b) que las curvas de los restantes gases convergen exactamente en el mismo punto. Este límite común de la relación Pv/T, cuando P se aproxima a cero, se denomina *constante universal de los gases* y se representa con la letra R. La unidad de Pv/T es

$$1(\text{N m}^{-2})(\text{m}^3 \text{ kilomol}^{-1})(\text{K}^{-1}) = 1(\text{N m})(\text{kilomol}^{-1}\,\text{K}^{-1}) = 1 \text{ J kilomol}^{-1}\,\text{K}^{-1},$$

y el valor de R en este sistema es

$$R = 8{,}3143 \times 10^3 \text{ J kilomol}^{-1}\,\text{K}^{-1}.$$

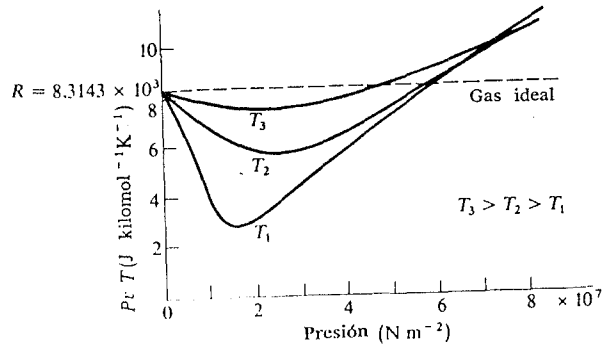


Fig. 2-1 El valor límite de Pv/T es independiente de T para todos los gases. Para un gas ideal, Pv/T es constante.

Así resulta que a presiones suficientemente bajas podemos escribir que para todos los gases

$$Pv/T = R, \text{ o sea, } Pv = RT.$$

Es conveniente postular un *gas ideal,* para el cual, por definición, la razón Pv/T es exactamente igual a R, para cualquier presión y temperatura. La ecuación de estado de un gas ideal es, por lo tanto,

$$Pv = RT, \tag{2–3}$$

o sea, como $v = V/n$,

$$PV = nRT. \tag{2–4}$$

Para un gas ideal, las curvas de la fig. 2-1 se reunen en una línea recta única horizontal a una altura R sobre el eje de presiones.

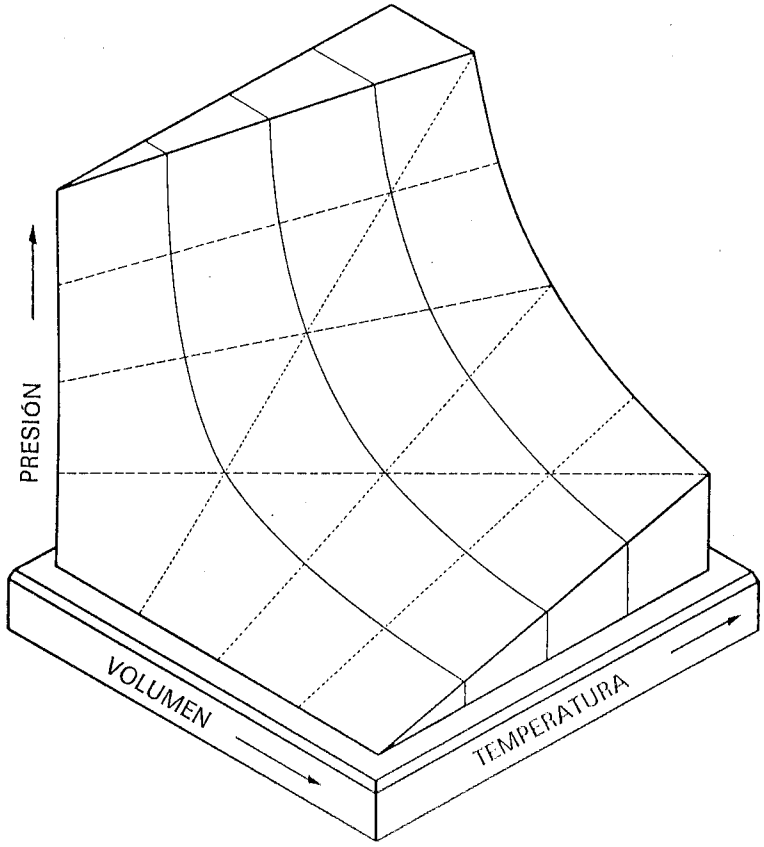


Fig. 2-2 Superficie P-v-T para un gas ideal.

2-3 SUPERFICIE P-v-T DE UN GAS IDEAL

La ecuación de estado de un sistema PvT define una *superficie* en un sistema de coordenadas rectangulares, en el cual se representa P, v y T según los tres ejes. En la fig. 2-2 puede verse una parte de esta superficie para un gas ideal. Cada estado de equilibrio posible de un gas ideal, está representado por un punto de su superficie P-v-T; análogamente cada punto de la superficie representa un posible estado de equilibrio. Un proceso cuasiestático, es decir, una sucesión de estados de equilibrio está representado por una línea sobre la superficie. Las líneas de trazo continuo de la fig. 2-2 representan procesos a temperatura constante o procesos *isotérmicos.* Las líneas de puntos representan procesos *isócoros* y las líneas de trazo discontinuo procesos *isobáricos.*

Las figuras 2-3(a) y 2-3(b) son proyecciones de las líneas de la fig. 2-2 sobre los planos P-v y P-T.

En un proceso isotérmico, para una masa determinada de un gas ideal, se tiene

$$Pv = RT = \text{constante}. \tag{2-5}$$

En el año 1660 Robert Boyle* descubrió experimentalmente que el producto de la presión por el volumen es aproximadamente constante para una masa dada de un gas ideal a temperatura constante. Este hecho se conoce como la *ley de Boyle* y es rigurosamente cierta, por definición, para un gas

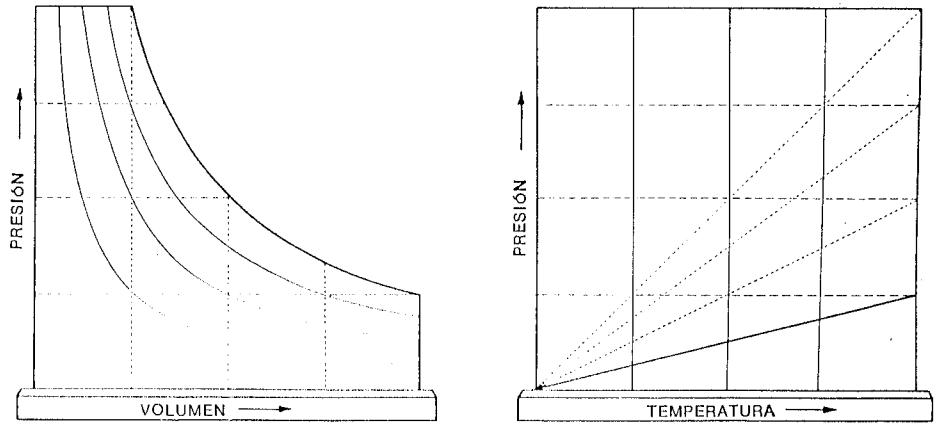


Fig. 2-3 Proyecciones de la superficie P-v-T del gas ideal sobre: (a) el plano P-v y (b) el plano P-T.

* Robert Boyle, químico británico (1627-1691).

ideal. Las curvas de la figura 2-3(a) son las representaciones gráficas de la ecuación (2-5) para diferentes temperaturas y, por consiguiente, para diferentes valores de la constante. Estas curvas son hipérbolas equiláteras.

En un proceso a volumen constante para una masa determinada de un gas ideal,

$$P = \left(\frac{nR}{V}\right)T = \text{ const } \times T. \tag{2-6}$$

Por lo tanto, la presión es una función lineal de la temperatura T. Las líneas punteadas de la fig. 2-3(b) son las gráficas de la ecuación (2-6) para diferentes volúmenes y, por tanto, para diferentes valores de la constante.

Si es constante la presión de una masa determinada de un gas ideal

$$V = \left(\frac{nR}{P}\right)T = \text{ const } \times T \tag{2-7}$$

y el volumen es una función lineal de la temperatura a presión constante.

2-4 ECUACIONES DE ESTADO DE LOS GASES REALES

Se han propuesto muchas ecuaciones que describen las relaciones P-v-T de los gases reales con más exactitud que la ecuación de estado de un gas ideal. Algunas de ellas son puramente empíricas, mientras que otras se deducen a partir de hipótesis moleculares. Van der Waals*, en 1873, dedujo la siguiente ecuación:

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT. \tag{2-8}$$

Las magnitudes a y b son constantes para un gas, pero difieren de un gas a otro. En la tabla 2-1 se relacionan algunos valores. En el capítulo 10 veremos que el término a/v^2 surge a causa de la existencia de fuerzas intermoleculares y que el término b es proporcional al volumen ocupado por las propias moléculas, pero de momento consideraremos la ecuación como empírica.

Se ve que, a volúmenes específicos suficientemente grandes, el término a/v^2 resulta despreciable comparado con P y que b resulta despreciable comparado con v. La ecuación de van der Waals se reduce entonces a la ecuación de estado para gases ideales y lo mismo debe ocurrir con cualquier ecuación de estado para volúmenes específicos grandes.

* Johannes D. van der Waals, físico holandés (1837-1923).

Tabla 2-1 Constantes a y b de la ecuación de van der Waals. P en N m^{-2}, v en m^3 kilomol^{-1}, T en kelvin, $R = 8{,}31 \times 10^3$ J kilomol^{-1} K^{-1}.

Sustancia	a (J m^3 kilomol^{-2})	b (m^3 kilomol^{-1})
He	$3{,}44 \times 10^3$	0,0234
H_2	24,8	0,0266
O_2	138	0,0318
CO_2	366	0,0429
H_2O	580	0,0319
Hg	292	0,0055

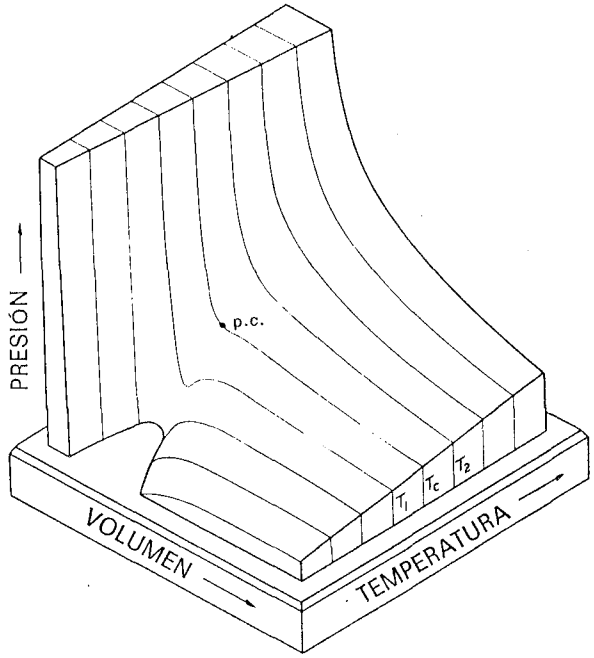


Fig. 2-4 Superficie P-v-T de un gas de van der Waals.

La fig. 2-4 es un diagrama de una parte de la superficie P-v-T de un gas de van der Waals y la fig. 2-5 una proyección sobre el plano P-v de algunas isotermas.

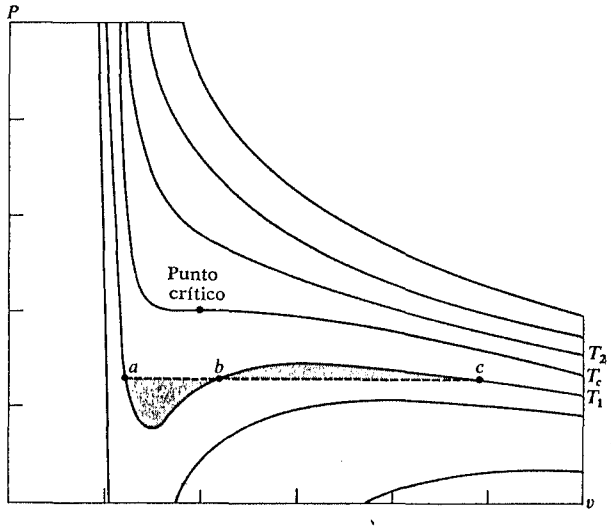


Fig. 2-5 Isotermas de un gas de van der Waals.

Cuando se desarrolla la ecuación de van der Waals en potencias de v, toma la forma

$$Pv^3 - (Pb + RT)v^2 + av - ab = 0. \tag{2–9}$$

Es por lo tanto una cúbica en v y para cada par de valores P y T, tiene tres raíces, de las cuales una es siempre real. A temperaturas bajas, tal como la que corresponde a T_1 en la fig. 2-5, existen tres raíces positivas sobre un cierto intervalo de valores de P. A medida que aumenta la temperatura, las tres raíces reales se aproximan entre sí y a la temperatura T_c son iguales. Por encima de esta temperatura, existe sólo una raíz real para todos los valores de P. El significado del punto crítico y el de la línea de puntos abc se explicará en la sección 2-5.

Otra forma útil de ecuación de estado de un gas real es

$$Pv = A + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \cdots, \tag{2–10}$$

en la cual A, B y C, etc., son funciones de la temperatura y se denominan *coeficientes del virial*. Generalmente, la deducción teórica de la ecuación de estado, basada en alguna ley de fuerza entre las moléculas de un gas, conduce a una ecuación de la forma virial. Para un gas ideal, es evidente que $A = RT$ y que todos los otros coeficientes del virial son nulos.

La ecuación de van der Waals puede escribirse en forma virial como sigue. Escribimos primero

$$Pv = RT\left(1 - \frac{b}{v}\right)^{-1} - \frac{a}{v}.$$

Por el teorema del binomio,

$$\left(1 - \frac{b}{v}\right)^{-1} = 1 + \frac{b}{v} + \frac{b^2}{v^2} + \cdots.$$

Por lo tanto

$$Pv = RT + \frac{RTb - a}{v} + \frac{RTb^2}{v^2} + \cdots, \tag{2–11}$$

y para un gas de van der Waals

$$A = RT,\ B = RTb - a,\ C = RTb^2, \text{ etc.}$$

2-5 SUPERFICIES P-v-T DE LAS SUSTANCIAS REALES

Las sustancias reales pueden existir en *fase gaseosa* sólo a temperaturas suficientemente altas y presiones suficientemente bajas. A bajas temperaturas y altas presiones se presentan transiciones a las *fases líquida* y *sólida*. La superficie P-v-T de una sustancia pura comprende estas fases, así como la fase gaseosa.

Las figs. 2-6 y 2-7 son diagramas esquemáticos de una región de la superficie P-v-T de una sustancia real. La primera corresponde a una sustancia tal como el dióxido de carbono, que se contrae al solidificarse, y la última, a una sustancia tal como el agua, que se dilata al solidificarse. El estudio de los diagramas indica que hay ciertas regiones (es decir, ciertos intervalos de las variables), en las que la sustancia puede existir en una sola fase. Estas regiones se indican bajo las denominaciones de sólido, líquido y gas o vapor. (Pronto se expondrá la distinción entre un gas y un vapor.) En otras regiones (indicadas en las figuras, sólido y líquido, sólido y vapor y líquido y vapor) ambas fases pueden existir simultáneamente en equilibrio y a lo largo de una línea llamada *línea triple* pueden coexistir las tres fases. Igual que en el caso de la superficie P-v-T de un gas ideal, cualquier curva en la superficie representa una transformación cuasiestática posible, o sea, una sucesión de estados de equilibrio. Las curvas en las figs. 2-6 y 2-7 corresponden a transformaciones isotérmicas.

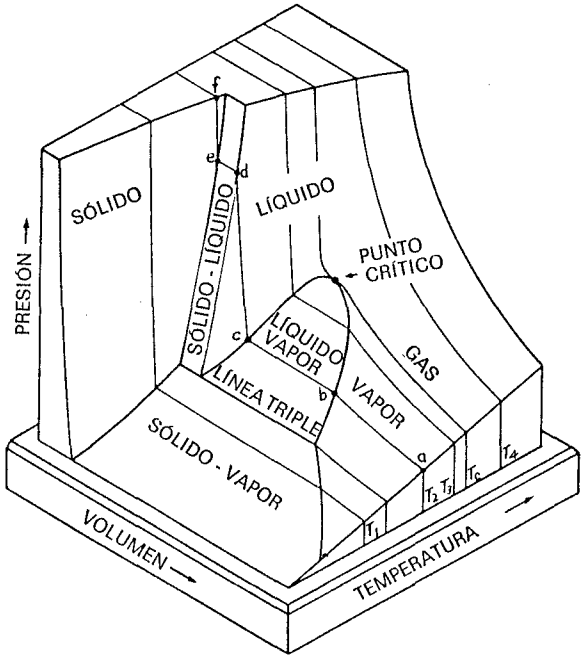


Fig. 2-6 Superficie *P-v-T* de una sustancia que se contrae al solidificarse.

Las regiones de las superficies en las que pueden coexistir dos fases son *superficies regladas*. Es decir, una recta paralela al eje v se mantiene en contacto con la superficie en todos los puntos. Por lo tanto, cuando las superficies de las figs. 2-6 y 2-7 se proyectan en el plano *P-T*, estas superficies regladas se proyectan como líneas. La proyección de la superficie de la fig. 2-6 sobre el plano *P-T* se indica en la fig. 2-8(a) y la correspondiente a la superficie de la fig. 2-7 se muestra en la fig. 2-9(a). Las líneas correspondientes a los valores de P y T, para los cuales pueden coexistir las fases sólida y vapor, así como las fases líquido y vapor, siempre se curvan hacia arriba y hacia la derecha. La línea que representa el equilibrio entre el sólido y el líquido tiene pendiente positiva en la fig. 2-8 y negativa en la fig. 2-9. En la sección 7-6 veremos que la primera es característica de todas las sustancias que se contraen al solidificarse y, la segunda, de las sustancias (como el agua) que se dilatan al solidificarse.

Las líneas triples de las figs. 2-6 y 2-7 se proyectan en el diagrama *P-T* en un punto llamado *punto triple*. En la tabla 2-2 se han anotado algunos valores de puntos triples para algunas sustancias corrientes. La tempera-

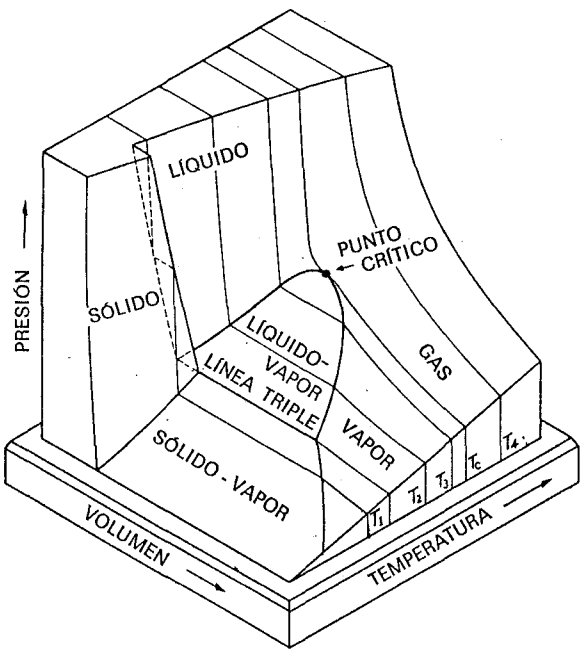


Fig. 2-7 Superficie *P-v-T* de una sustancia que se expande al solidificarse.

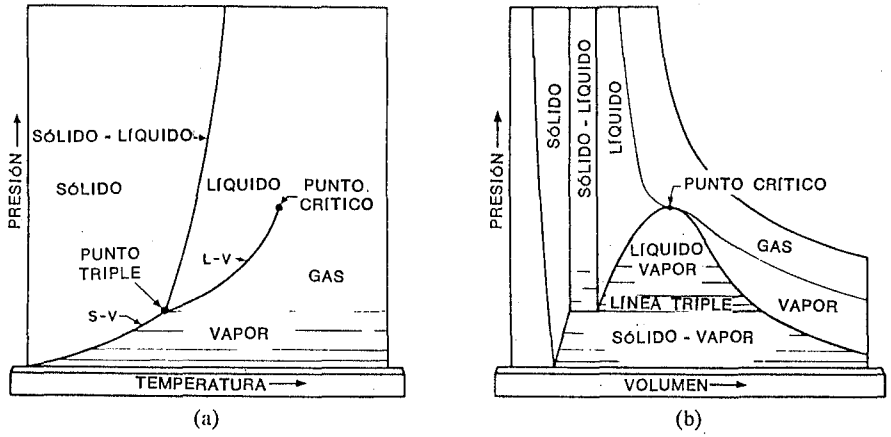


Fig. 2-8 Proyecciones de la superficie de la fig. 2-6 sobre: (a) el plano *P-T* y (b) el plano *P-v*.

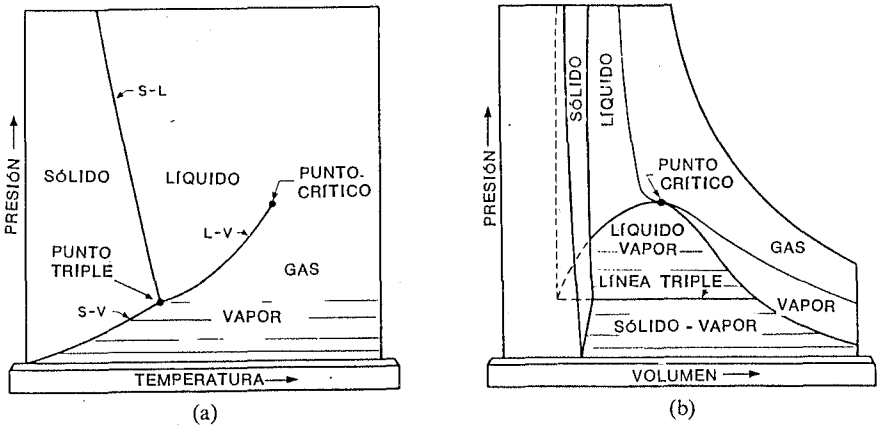


Fig. 2-9 Proyecciones de la superficie de la fig. 2-7 sobre: (a) el plano *P-T* y (b) el plano *P-v*.

tura del punto triple del agua es el punto fijo patrón al cual se asigna la temperatura arbitraria de 273,16 K.

En las figs. 2-8(b) y 2-9(b) se muestran las proyecciones de las superficies de las figs. 2-6 y 2-7 sobre el plano *P-v*. Las superficies pueden proyectarse también en el plano *v-T*, pero esta proyección se usa rara vez, puesto que con las dos primeras proyecciones puede obtenerse cualquier comportamiento característico de la superficie.

Tabla 2-2 Datos del punto triple.

Sustancia	Temperatura (K)	Presión (torr)
Helio (4) (punto λ)	2,186	38,3
Hidrógeno (normal)	13,84	52,8
Deuterio (normal)	18,63	128
Neon	24,57	324
Nitrógeno	63,18	94
Oxígeno	54,36	1,14
Amoníaco	195,40	45,57
Dióxido de carbono	216,55	3880
Dióxido de azufre	197,68	1,256
Agua	**273,16**	4,58

Sigamos los cambios de estado de la sustancia cuya superficie *P-v-T* es la de la fig. 2-6 en una transformación que nos lleve del punto *a* al punto *f*, a lo largo de la isoterma de temperatura T_2. Para realizar esta transformación imaginemos la sustancia encerrada en un cilindro con un émbolo móvil. Partiendo del estado representado por el punto *a*, en que la sustancia se halla en la fase gaseosa (o de vapor), aumentemos lentamente la presión sobre el émbolo. El volumen disminuye al principio de una manera aproximadamente igual a la de un gas ideal. Cuando se alcanza el estado representado por el punto *b*, aparecen gotas de líquido en el cilindro.* Es decir, la sustancia se separa en dos fases de muy distintas densidades, aunque ambas se encuentran a la misma temperatura y presión. El volumen específico de la fase vapor es el correspondiente al punto *b* y el de la fase líquida corresponde al punto *c*.

Con una ulterior disminución de volumen a lo largo de la curva *bc*, la presión no aumenta, sino que permanece constante. La fracción de la sustancia en la fase vapor disminuye continuamente y la fase líquida aumenta continuamente. En esta parte de la transformación, en que el líquido y el vapor pueden existir en equilibrio, el vapor se denomina *vapor saturado* y el líquido *líquido saturado*. (El adjetivo «saturado» es poco feliz, porque da idea de una «solución saturada», o sea, una solución en que la concentración de la sustancia disuelta es máxima y en un vapor saturado no hay nada disuelto; la sustancia que «precipita» al disminuir el volumen no es un soluto, sino la misma sustancia de la cual está compuesto el vapor.)

La presión ejercida por el vapor *saturado* o líquido se llama *presión de vapor*. La presión de vapor es evidentemente función creciente de la temperatura. La curva rotulada *L-V* de la fig. 2-8(a), proyección de la superficie líquido-vapor en el plano *P-T*, es la *curva de presión de vapor*. La forma general de esta curva es la misma para todas las sustancias, pero la presión de vapor a una temperatura determinada varía ampliamente de una sustancia a otra. Así, a una temperatura de 20°C la presión de vapor del mercurio es 0,0012 torr, la del agua es 17,5 torr y la del CO_2 es 42 960 torr.

Volvamos al proceso de compresión isotérmica. En el punto *c* de la fig. 2-6, la sustancia está complementada en la fase líquida. Para disminuir el volumen que posee en el punto *c* al del punto *d* se necesita un gran incremento de presión, pues los líquidos no son muy compresibles. En el punto *d*, la sustancia se separa de nuevo en dos fases. Los cristales del sólido comienzan a formarse con un volumen específico que corresponde al punto *e* y la presión permanece constante mientras están presentes las fases líquida y sólida. La sustancia se encuentra totalmente en la fase sólida en el punto *e* y el volumen disminuye muy poco al aumentar más la presión,

* Ver, no obstante, la sección 7-5 para una exposición más amplia de este fenómeno.

a menos que existan otras formas del sólido. El hielo es un ejemplo de este caso, porque por lo menos se han observado siete formas diferentes de hielo a muy altas presiones, como puede verse en la fig. 2-10.

Si ahora se aumenta lentamente el volumen del sistema, todos los cambios descritos anteriormente se producen en sentido opuesto.

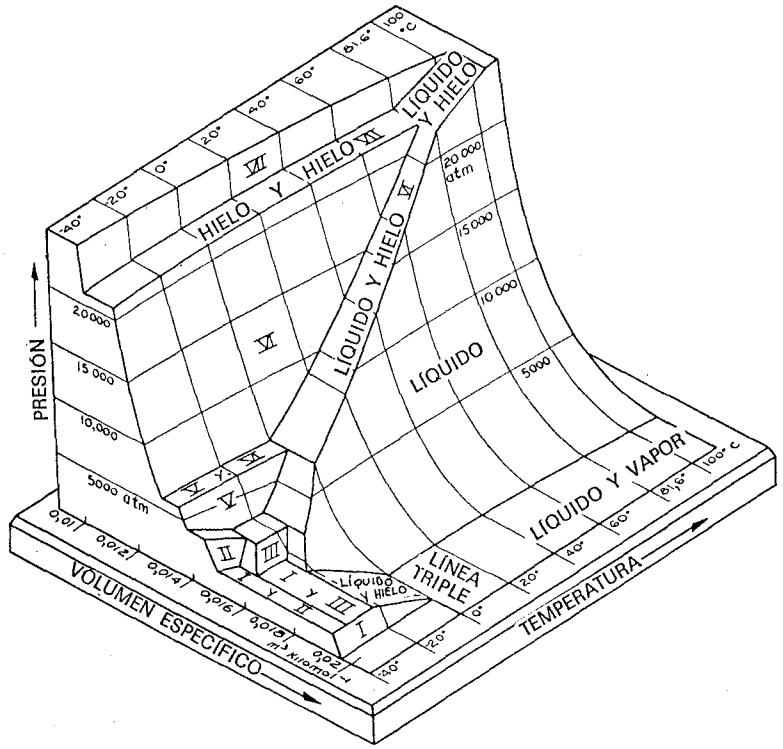


Fig. 2-10 Superficie *P-v-T* mostrando las diversas formas del hielo.

Se podrá ver, observando la fig. 2-6, que si se realizara un proceso de compresión similar al descrito anteriormente, pero a una temperatura más alta, T_3, se requiriría alcanzar una presión más elevada y un volumen específico menor antes de que comenzara a producirse un cambio de fase de vapor a líquido y que cuando la sustancia estuviera totalmente licuada, su volumen específico sería algo mayor que a la temperatura más baja. A una temperatura particular, que indicaremos por T_c, llamada *temperatura crítica*, los volúmenes específicos del vapor y del líquido saturados resultan iguales. Por encima de esta temperatura no se podrá obtener la separación

de un volumen grande en dos fases de densidades diferentes mediante una simple compresión isotérmica. (Es decir, no se separa fase líquida. En cambio, a presiones suficientemente elevadas puede obtenerse la separación de las fases gaseosa y sólida.) El valor común de los volúmenes específicos del gas y del líquido saturados a la temperatura crítica se llama *volumen específico crítico*, v_c, y la presión correspondiente la *presión crítica*, P_c. El punto de la superficie *P-v-T*, cuyas coordenadas son P_c, v_c y T_c, es el *punto crítico*. En la tabla 2-3 se transcriben las constantes críticas para un cierto número de sustancias.

Tabla 2-3 Constantes críticas.

Sustancia	T_c(K)	P_c(N m^{-2})	v_c(m^3 kilomol^{-1})
Helio 4	5,25	1,16 × 10^5	0,0578
Helio 3	3,34	1,15	0,0726
Hidrógeno	33,3	12,8	0,0650
Nitrógeno	126,2	33,6	0,0901
Oxígeno	154,8	50,2	0,078
Amoníaco	405,5	111,0	0,0725
Freon 12	384,7	39,7	0,218
Dióxido de carbono	304,2	73,0	0,094
Anhídrido sulfuroso	430,7	77,8	0,122
Agua	647,4	209,0	0,056
Bisulfuro de carbono	552	78	0,170

Supongamos que se comprima isotérmicamente un sistema que inicialmente se halle en el estado representado por el punto *a* de la fig. 2-11. Si la compresión se efectúa en un cilindro con paredes transparentes, podremos observar que la condensación en fase líquida comienza en el punto en que la isoterma toca la superficie líquido-vapor, luego que la fase líquida aumenta mientras la fase vapor disminuye y, por último, en el estado representado por el punto *b*, la sustancia en el cilindro se halla totalmente en fase líquida. Por otra parte, podemos partir con la sustancia en el mismo estado inicial (punto *a*) y realizar el proceso representado por la curva *ab* que rodea al punto crítico. (Este proceso no es, por supuesto, isotérmico.) El estado final del sistema es el mismo en ambos procesos, pero en ningún momento del segundo la sustancia se separa en dos fases. No obstante, es correcto describir como líquido el estado final del segundo proceso, lo mismo que el estado final del primero. La sustancia tiene todas las propiedades de un líquido o sea: es un fluido de gran densidad (pequeño volumen específico) y poca compresibilidad (la presión aumenta rápidamente para pequeñas disminuciones de volumen), pero sus propiedades varían con

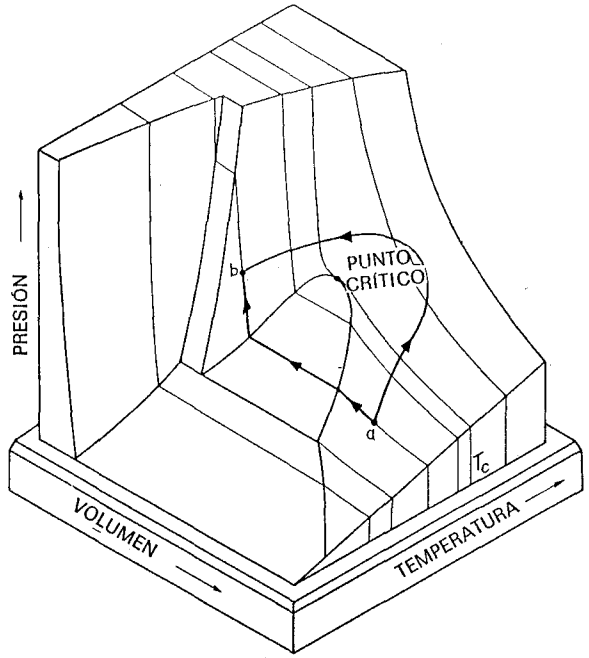


Fig. 2-11 Dos procesos distintos que dan lugar a la licuación de un gas. Una separación de fases se observa en el proceso isotérmico, pero no en el otro.

continuidad desde las asociadas al vapor en el punto *a*, hasta las asociadas al líquido en el punto *b*. Es, por lo tanto, posible convertir un vapor en líquido sin pasar por el proceso de «condensación», pero no puede trazarse una línea divisoria neta que separe la porción de la superficie *P-v-T* denominada «líquida» de la porción denominada «gas» o «vapor».

Hasta ahora hemos usado los términos «gas» y "vapor» sin diferenciarlos y en efecto, la distinción es innecesaria y artificial. El término «vapor» generalmente se aplica a un gas en equilibrio con su líquido (es decir, vapor *saturado*) o a un gas a una temperatura inferior a su temperatura crítica, pero las propiedades de un «vapor» no difieren esencialmente de las propiedades de un «gas».

Cuando la temperatura de un gas a una determinada presión es mayor que la temperatura de saturación a esta presión, se dice que está «recalentado» y se suele llamar «vapor recalentado». Este adjetivo es sinónimo de «no saturado». Obsérvese que este término no implica necesariamente una temperatura elevada. La temperatura de saturación del nitrógeno a una presión de 0,8 bar (su presión parcial en la atmósfera terrestre) es — 197,9°C, es decir, el nitrógeno atmosférico está siempre recalentado.

Podemos preguntarnos si los bordes de la superficie sólido-líquido se aproximan entre sí, como lo hacen los de la superficie líquido-vapor, y si hay otro punto crítico para la transición sólido-líquido. Nunca se ha observado tal punto, o sea, que hay siempre una diferencia finita entre los volúmenes específicos o entre las densidades de las fases líquida y sólida de una sustancia a una misma temperatura y presión. Esto no excluye la posibilidad de que exista tal punto crítico a presiones extremadamente altas.

Consideremos ahora los cambios de fase en un proceso isobárico. Supongamos que tenemos una vasija con un líquido, abierta a la atmósfera a una presión P_1 en el estado representado por el punto *a* de la fig. 2-12. Si su temperatura aumenta a presión constante, el punto representativo se mueve a lo largo de una línea isobárica hasta el punto *b*. Cuando se alcanza este punto, el sistema se separa en dos fases, una representada por el punto *b* y la otra por el punto *c*. El volumen específico de la fase vapor es mucho mayor que el del líquido y el volumen del sistema aumenta considerablemente. Este es el conocido fenómeno de *ebullición*. Si la vasija está abierta,

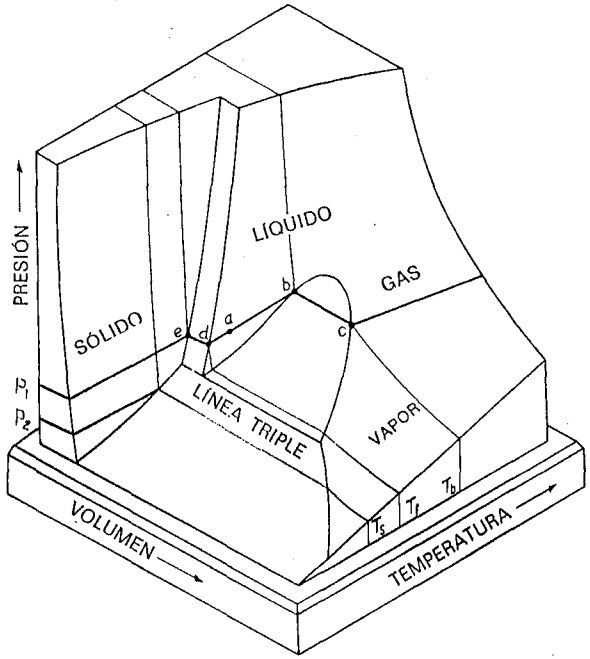


Fig. 2-12 Cambios de fase en un proceso isobárico.

el vapor se difunde en la atmósfera. La temperatura T_b, a la cual hierve el líquido, será, pues, la temperatura a la cual su presión de vapor es igual a la presión externa y la curva de presión de vapor de la fig. 2-8(a) puede también considerarse como *curva de puntos de ebullición.* Si la sustancia representada en la fig. 2-12 es agua (en realidad la línea sólido-líquido para el agua se inclina en sentido opuesto) y si la presión P_1 es una atmósfera, la temperatura correspondiente T_b es 373 K. La curva de presión de vapor siempre se inclina a la derecha y hacia arriba, de modo que a un aumento en la presión externa corresponde siempre una elevación de la temperatura de ebullición y viceversa.

Si partiendo del líquido en el punto *a* de la fig. 2-12 la temperatura disminuye mientras la presión permanece constante, el punto representativo se mueve a lo largo de la isobara hasta el punto *d*. En este punto, el sistema se separa otra vez en dos fases, una representada por el punto *d* y la otra por el punto *e*. Para una sustancia tal, como la representada en la fig. 2-12, el volumen específico del sólido es menor que el del líquido y el volumen disminuye. El proceso se denomina *solidificación* y, evidentemente, la curva de equilibrio sólido-líquido en un diagrama *P-T*, como el de la fig. 2-8, es la *curva de puntos de solidificación* o *curva de puntos de fusión* y a la presión P_1 la temperatura es T_f. Si la curva de equilibrio sólido-líquido se inclina hacia arriba y a la derecha como en la fig. 2-12, un aumento de la presión eleva el punto de fusión y viceversa.

Observando la fig. 2-12 resulta evidente que la fase líquida no puede existir a una temperatura inferior a la del punto triple. Si la presión es menor que la del punto triple, digamos P_2, la sustancia puede existir únicamente en las fases sólida y vapor o ambas pueden coexistir en equilibrio. La transición de una a otra tiene lugar a la temperatura de *sublimación* T_s. Así, la curva de equilibrio sólido-vapor es también la *curva de puntos de sublimación.*

Por ejemplo, la temperatura del punto triple del CO_2 es $-56{,}6°C$ y la correspondiente presión 5,2 bar. El CO_2 líquido no puede, por lo tanto, existir a presión atmosférica. Cuando se calienta el CO_2 sólido (nieve carbónica) a la presión atmosférica, se sublima y pasa directamente a la fase de vapor. El CO_2 líquido puede, por supuesto, existir a temperatura ambiente, siempre que la presión sea suficientemente alta. Este producto suele almacenarse en tanques de acero, los cuales cuando están «llenos» contienen principalmente líquido y una pequeña cantidad de vapor (ambos, por supuesto, saturados). La temperatura es la ambiente si el tanque se ha mantenido en el ambiente y la presión la correspondiente a la ordenada de la curva de presión de vapor a temperatura ambiente.

La fig. 2-13 es un diagrama de la superficie *P-v-T* correspondiente al helio ordinario (de número de masa 4). Esta sustancia presenta un com-

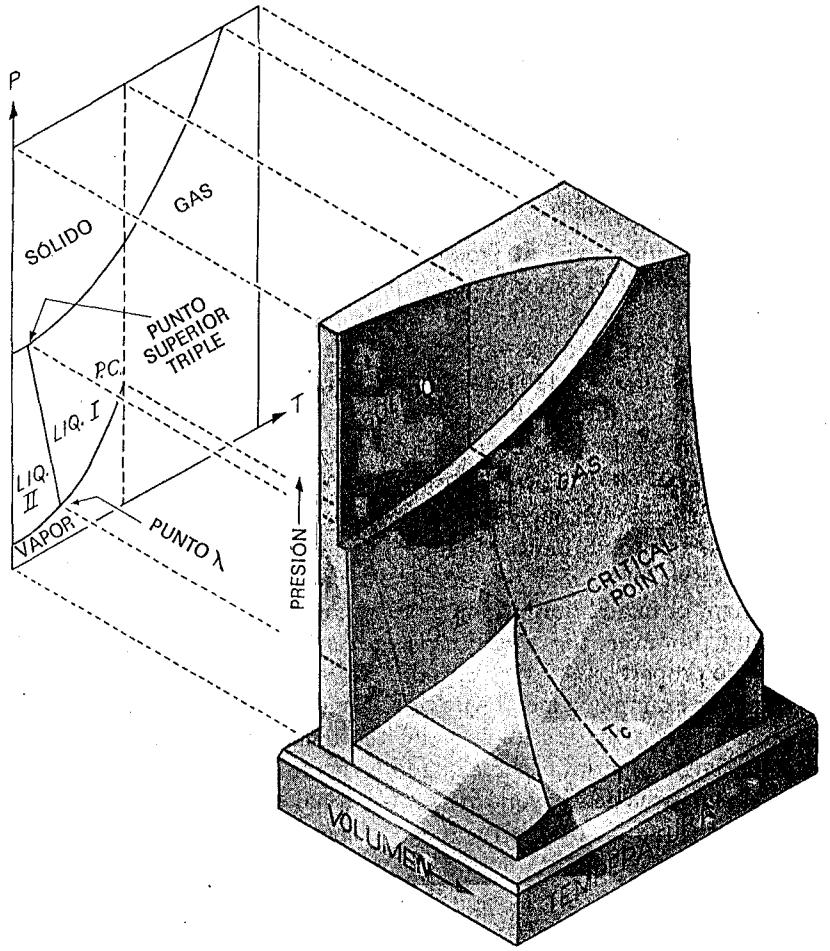


Fig. 2-13 Superficie *P-v-T* del helio con su proyección sobre el plano *P-T*.

portamiento único a bajas temperaturas en las proximidades de 2 K. La temperatura y presión críticas son 5,25 K y 2,29 bar, respectivamente. Cuando el helio en la fase vapor se comprime isotérmicamente a temperaturas entre 5,25 K y 2,18 K, se condensa en una fase líquida llamada helio I. Cuando el vapor se comprime a temperaturas por debajo de 2,18 K se separa una fase líquida llamada helio II que es muy fluido. Resulta evidente del diagrama que el He I y el He II pueden coexistir en equilibrio en un cierto intervalo de temperaturas y presiones y que el He I puede transformarse en el He II por disminución de temperatura, supuesto que la presión no sea demasiado

grande, o disminuyendo la presión, siempre que la temperatura sea inferior a 2,18 K. El He II se mantiene líquido hasta las temperaturas más bajas que se han alcanzado y presumiblemente se mantiene así hasta el cero absoluto.

No puede existir helio sólido a presiones inferiores a unos 25 bar, ni puede existir en equilibrio con su vapor a ninguna temperatura o presión. El helio tiene dos puntos triples, en uno de los cuales (llamado punto lambda, λ) las dos formas del líquido están en equilibrio con su vapor, mientras que en la otra están en equilibrio con el sólido. Es interesante notar también que la fase sólida puede existir a temperatura mayor que la temperatura crítica.

2-6 ECUACIONES DE ESTADO DE SISTEMAS DISTINTOS A LOS *P-v-T*

Los principios de la termodinámica son de aplicación general y no están restringidos a los gases, líquidos y sólidos sometidos a presión hidrostática uniforme. Según la naturaleza del sistema, estudiaremos pares de propiedades intensivas y extensivas distintas a la presión y el volumen, además de éstas. Sin embargo, cualquiera que sea su naturaleza, la *temperatura* de un sistema es siempre una propiedad termodinámica fundamental.

Consideremos, por ejemplo, un alambre o barra metálica sometido a tracción. La longitud L del alambre depende de la tensión $\mathcal{F}$ y de la temperatura T y la relación que expresa la longitud en función de estas magnitudes es la ecuación de estado del alambre. Si éste no sobrepasa el límite de elasticidad y su temperatura no está muy alejada de otra de referencia T_0, la ecuación de estado del alambre es

$$L = L_0\left[1 + \frac{\mathcal{F}}{EA} + \alpha(T - T_0)\right], \tag{2-12}$$

en donde L_0 es la longitud correspondiente a una tensión nula a la temperatura T_0, E es el módulo de elasticidad de Young*, A la sección transversal y α el coeficiente de *dilatación lineal*. En este ejemplo la variable intensiva es la tensión $\mathcal{F}$ y la variable extensiva es la longitud L.

El momento magnético M de un material paramagnético, dentro del cual hay un campo magnético uniforme de intensidad $\mathcal{H}$, depende de $\mathcal{H}$ y de la temperatura T. Excepto a temperaturas muy bajas y campos muy intensos, el momento magnético puede representarse con exactitud suficiente por

$$M = C_C\frac{\mathcal{H}}{T}, \tag{2-13}$$

* Thomas Young, físico británico (1773-1829).

en donde C_C es una constante característica de cada material llamada *constante de Curie**. Esta relación se denomina *ley de Curie*. El momento magnético M es una variable extensiva y la intensidad de campo $\mathcal{H}$ es una variable intensiva.

El momento dipolar total P de un dieléctrico en un campo eléctrico externo E viene dado por una ecuación semejante:

$$P = \left(a + \frac{b}{T}\right)E. \tag{2-14}$$

La película superficial de un líquido puede considerarse como un sistema termodinámico, si bien no es un sistema cerrado porque al variar el área de la superficie de una masa determinada de líquido, las moléculas se desplazan del líquido a la película o viceversa. La propiedad intensiva de interés es la tensión superficial σ que puede definirse como la fuerza por unidad de longitud ejercida por la película sobre sus límites. La propiedad extensiva correspondiente es el área de la película, pero al contrario que en los sistemas considerados hasta ahora (y al contrario que una membrana tensa de caucho), la tensión superficial es independiente del área de la película y depende sólo de su temperatura. La tensión superficial de todos los líquidos disminuye a medida que aumenta la temperatura y se anula a la temperatura crítica T_c (véase sección 8-4). En una primera aproximación la tensión superficial puede representarse por la ecuación

$$\sigma = \sigma_0\left(\frac{T_c - T}{T_c - T_0}\right), \tag{2-15}$$

en donde σ_0 es la tensión superficial a la temperatura de referencia T_0.

Otro sistema termodinámico y que es muy importante en química física, es la célula electrolítica. La fuerza electromotriz $\mathcal{E}$ de la célula es la propiedad intensiva de interés y la propiedad extensiva asociada es la carga Z, cuyo valor absoluto no tiene importancia, pero cuyo *cambio* en un proceso nos mide la cantidad de carga que fluye por un punto del circuito al cual está conectada la célula y es proporcional al número de moles que reaccionan en el proceso de la célula. Una célula electrolítica se asemeja a una película superficial, en que la fem depende sólo de la temperatura y no de la carga Z. La fem puede representarse por una serie de potencias de la temperatura y usualmente se escribe en la forma

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_{20} + \alpha(t - 20°) + \beta(t - 20°)^2 + \gamma(t - 20°)^3, \tag{2-16}$$

* Pierre Curie, físico francés (1859-1906).

en donde t es la temperatura Celsius, $\mathscr{E}_{20}$ la fem a 20°C y α, β y γ constantes que dependen del material que constituye la célula.

2-7 DERIVADAS PARCIALES. DILATACIÓN Y COMPRESIBILIDAD

La ecuación de estado de un sistema *PVT* es una relación entre los valores de la presión, el volumen y la temperatura para cualquier estado de equilibrio del sistema. La ecuación define una superficie en un sistema de coordenadas rectangulares y la fig. 2-14 representa esquemáticamente la superficie *P-V-T* de un sólido o líquido. (La escala vertical está muy exagerada.) El volumen crece al aumentar la temperatura si la presión es constante y disminuye al crecer la presión si T es constante. La superficie de la fig. 2-14 corresponde a las rotuladas «sólido» o «líquido» en las figs. 2-6 y 2-7, excepto que en la fig. 2-14 el eje de volúmenes es vertical y el de presiones horizontal.

Si la ecuación de estado se despeja en V, es decir, se expresa V en función de las *dos* variables independientes P y T, el valor de V corresponde

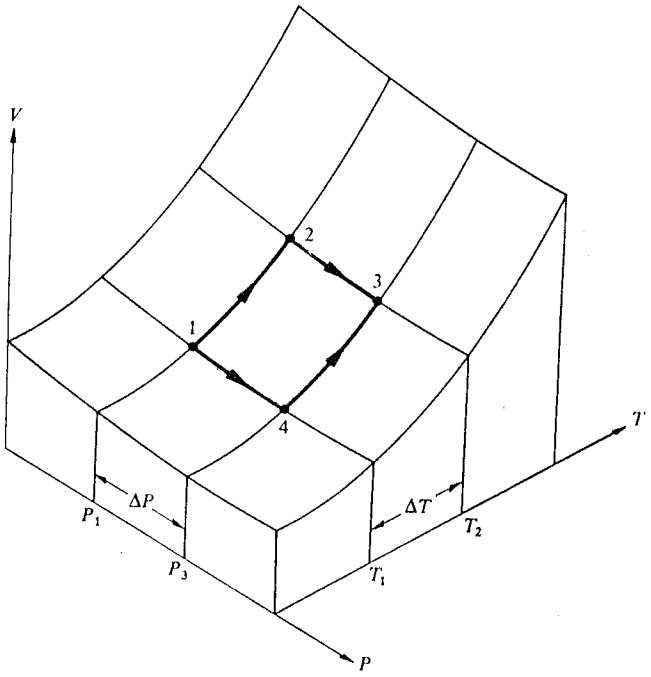


Fig. 2-14 Superficie *P-V-T* de un sólido o líquido. Obsérvese que el eje V es ahora vertical, y está muy exagerado.

a la altura vertical de la superficie sobre el plano *P-T* para cualquier par de valores P y T.

En lugar de especificar la altura de la superficie por encima del plano *P-T* en cualquier punto, podemos también describir esta superficie por medio de su *pendiente* en dicho punto. Más concretamente, podemos especificar la pendiente en cualquier punto de las líneas de intersección de la superficie con planos de presión y temperatura constantes.

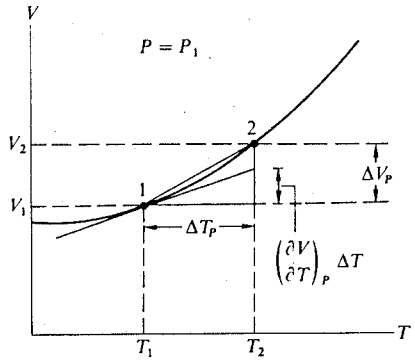


Fig. 2-15 Intersección de la superficie de la fig. 2-14 con el plano *V-T* a la presión P_1.

La curva de la fig. 2-15 es un gráfico de intersección de la superficie de la fig. 2-14 con el plano a que la presión tiene el valor constante P_1. Es decir, se trata de un gráfico del volumen V en función de la temperatura T para la curva isobárica, a lo largo de la cual la presión es igual a P_1. La *pendiente* de esta curva en cualquier punto representa la pendiente de la *tangente* a la curva en dicho punto y ésta viene medida por la derivada de V respecto a T en ese punto. En la fig. 2-15 la tangente se ha construido en el punto 1 a la temperatura T_1 y presión P_1. Sin embargo, el volumen V es una función de P y de T y como P es constante a lo largo de la curva, la derivada se denomina *derivada parcial de V respecto a T a presión constante* y se escribe en la forma

$$\text{Pendiente de la tangente} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P.$$

Si se conoce la ecuación de estado, expresando V en función de T y P, la derivada parcial se calcula del mismo modo que si fuera una derivada ordinaria de una función de *una sola* variable, excepto que P se considera

constante. Así, si el sistema es un gas ideal, para el cual $V = nRT/P$, la magnitud nR/P se considera constante y

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{nR}{P}.$$

En matemáticas, la derivada parcial se escribiría simplemente $(\partial V/\partial T)$. En la termodinámica, incluimos el subíndice P, pues como veremos más adelante, un sistema PVT posee otras muchas propiedades además de la presión, el volumen y la temperatura y el volumen puede expresarse en función de dos cualesquiera de ellas. El subíndice no sólo indica que P se mantiene constante, sino que V ha de expresarse en función de P y T.

El punto 2 en las figs. 2-14 y 2-15 es un segundo punto de la curva isobárica en el cual el volumen es V_2 y la temperatura T_2. La pendiente de la *cuerda* que une los puntos 1 y 2 es

$$\text{Pendiente de la cuerda} = \frac{V_2 - V_1}{T_2 - T_1} = \frac{\Delta V_P}{\Delta T_P},$$

en donde de nuevo el subíndice P indica que la presión es constante. La pendiente de la cuerda no es igual a la pendiente de la tangente, pero si el punto 2 se aproxima cada vez más al punto 1, de modo que ΔT_P se aproxima a cero, las pendientes de la cuerda y la tangente tienden a igualarse. Por tanto, podemos decir

$$\lim_{\Delta T_P \to 0} \frac{\Delta V_P}{\Delta T_P} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \tag{2–17}$$

Otro punto de vista es el siguiente. Supongamos que el volumen del sistema se incrementa con la temperatura, no a lo largo de la curva real, sino a lo largo de la *tangente* en el punto 1. El incremento de volumen cuando la temperatura crece ΔT_P vendrá representado por la longitud de la intersección de la tangente con la línea vertical que pasa por el punto 2 o sea, vendrá dado por

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \Delta T_P$$

o producto de la pendiente de la tangente, $(\partial V/\partial T)_P$, por la base ΔT_P.

Como puede verse en la fig. 2-15, la intersección no es igual a ΔV_P, pero la aproximación tiende a la igualdad cuando ΔT_P tiende a cero. Entonces,

$$\lim_{\Delta T_P \to 0} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \Delta T_P = \Delta V_P, \tag{2–18}$$

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL COMAHUE BIBLIOTECA

que equivale a la ecuación (2-17). Por tanto, si dV_P y dT_P representan los valores *límites* de ΔV_P y ΔT_P cuando $\Delta T_P \to 0$, podemos escribir

$$dV_P = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT_P. \tag{2–19}$$

En lugar del valor de la pendiente en cualquier punto, es más conveniente dar el valor de la pendiente $(\partial V/\partial T)_P$ dividido por el volumen V en dicho punto. Este cociente se denomina *coeficiente de dilatación cúbica* del material, β, que se define por

$$\beta \equiv \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \tag{2–20}$$

Así, para un gas ideal

$$\beta = \frac{1}{V}\frac{nR}{P} = \frac{1}{T}, \tag{2–21}$$

es decir, β depende sólo de la temperatura y es igual al valor inverso de la temperatura absoluta. Su unidad es el *kelvin recíproco* (1 K^{-1}).

La ecuación (2-20) puede escribirse también en función de los volúmenes específicos:

$$\beta = \frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P. \tag{2–22}$$

De la ecuación (2-20) resulta que para dos estados adyacentes próximos de un sistema a igual presión,

$$\beta = \frac{1}{V}\frac{dV_P}{dT_P} = \frac{dV_P/V}{dT_P}. \tag{2–23}$$

El coeficiente de dilatación puede, por tanto, describirse como el valor límite del incremento *relativo* del volumen dV_P/V por unidad de incremento de temperatura a presión constante.

El coeficiente de dilatación *media* $\bar{\beta}$ en un intervalo finito de temperaturas entre T_1 y T_2 viene definido por

$$\bar{\beta} = \frac{(V_2 - V_1)/V_1}{T_2 - T_1} = \frac{1}{V_1}\frac{\Delta V_P}{\Delta T_P}. \tag{2–24}$$

Es decir, $\bar{\beta}$ es igual a la pendiente de la *cuerda* indicada en la fig. 2-15, $\Delta V_P/\Delta T_P$, dividida por el volumen V_1.

Como la pendiente de una isobara y el volumen V varían en general de un punto a otro, el coeficiente de dilatación resulta ser una función de la temperatura y la presión. La fig. 2-16 muestra la forma en que el coeficiente de dilatación cúbica β del cobre varía con la temperatura a la presión constante de 1 atm desde el cero absoluto hasta una temperatura de 1200 K. La *ordenada* de esta gráfica a cualquier temperatura es igual a la *pendiente* de una curva de V en función de T, como en la fig. 2-15, dividida por el volumen. Una característica particularmente interesante de la curva de la fig. 2-16 es que β se aproxima a cero cuando la temperatura se aproxima a cero. Otros metales presentan un comportamiento semejante.

La fig. 2-17 muestra la forma en que el coeficiente de dilatación cúbica del mercurio varía con la presión a la temperatura constante de 0°C. Obsérvese que el origen de la escala de β en la fig. 2-17 no aparece en el diagrama; el coeficiente varía sólo ligeramente con los cambios de presión, incluso a presiones tan altas como 7000 atm.

El agua líquida tiene un máximo de densidad y un volumen específico mínimo a la temperatura de 4°C. En el intervalo de temperaturas comprendido entre 0°C y 4°C su volumen específico *decrece* al aumentar la temperatura y su coeficiente de dilatación resulta *negativo*, anulándose a 4°C.

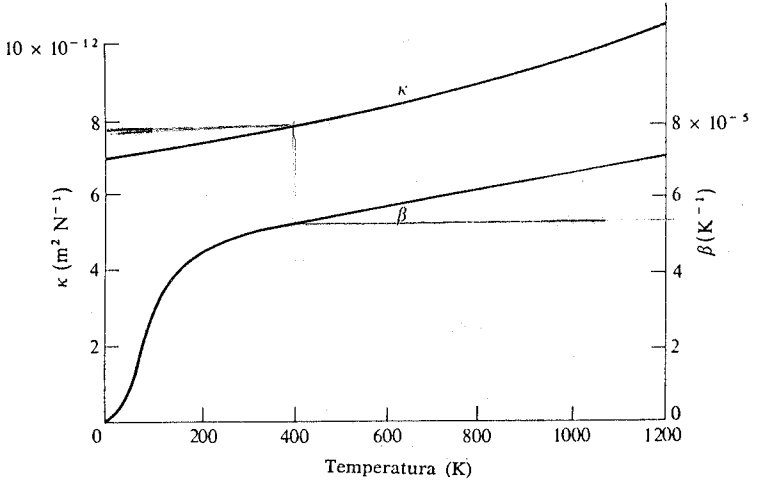


Fig. 2-16 Coeficientes de compresibilidad κ y de dilatación cúbica β del cobre en función de la temperatura, a la presión constante de 1 atm.

Las tablas de propiedades de sustancias, usualmente dan los valores de los coeficientes de dilatación *lineal* α de los sólidos, relacionados con β mediante la ecuación

$$\beta = 3\alpha. \tag{2-25}$$

Los valores de tablas son ordinariamente valores *medios* para un intervalo de temperaturas próximo a la ambiente y a la presión atmosférica y proporcionan sólo una descripción muy incompleta de la complicada dependencia del volumen con la temperatura y la presión.

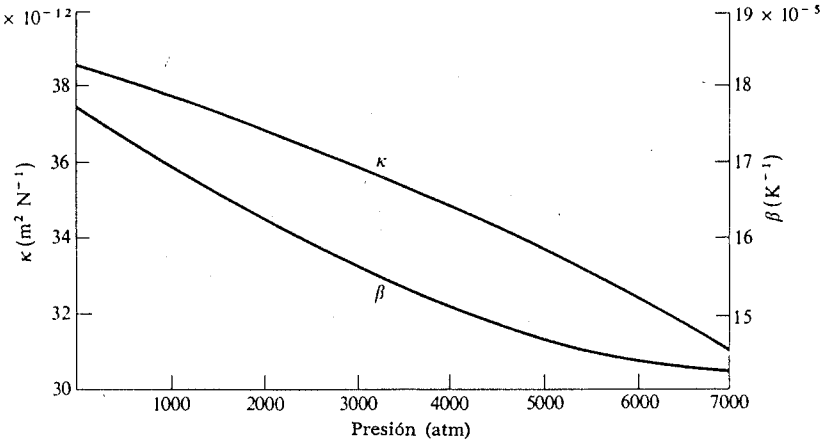


Fig. 2-17 Coeficientes de compresibilidad κ y de dilatación cúbica β del mercurio en función de la presión, a la temperatura constante de 0°C.

Consideremos a continuación el cambio de volumen experimentado por una sustancia cuando varía la presión a temperatura constante, por ejemplo, cuando el estado del sistema de la fig. 2-14 cambia del punto 2 al punto 3, a lo largo de la curva isotérmica de temperatura T_2. Es evidente, que la pendiente de la línea tangente a una curva isotérmica en un punto viene dada por

$$\text{Pendiente de la tangente} = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T.$$

Por tanto, si dV_T y dP_T representan los valores límites de las diferencias de volumen y presión entre dos estados próximos a la misma temperatura,

$$dV_T = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP_T.$$

Para un gas ideal, considerando a T constante, tenemos

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\frac{nRT}{P^2} \tag{2-26}$$

La *compresibilidad isotérmica* κ de un material se define del mismo modo que el coeficiente de dilatación, es decir, como la pendiente de una curva isotérmica en un punto, dividida por el volumen

$$\kappa \equiv -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T. \tag{2-27}$$

El signo menos se debe a que el volumen siempre *decrece* al aumentar la presión a temperatura constante, de modo que $(\partial V/\partial P)_T$ es siempre negativa. La compresibilidad es, por tanto, una magnitud positiva. Su unidad es la recíproca de la unidad de presión y en el sistema MKS es 1 metro cuadrado por newton (1 m^2 N^{-1}).

Para un gas ideal,

$$\kappa = -\frac{1}{V}\left(-\frac{nRT}{P^2}\right) = \frac{1}{P}. \tag{2-28}$$

La compresibilidad *media* $\bar{\kappa}$ se define por

$$\bar{\kappa} = -\frac{1}{V_1}\frac{\Delta V_T}{\Delta P_T}.$$

En general, los coeficientes de dilatación y compresibilidad son funciones de la temperatura y de la presión. En la fig. 2-16 se muestra un gráfico de κ en función de T para el cobre y en la 2-17 un gráfico de κ en función de P para el mercurio.

En la exposición anterior hemos considerado dos estados a igual presión, tales como los estados 1 y 2 de la fig. 2-14 o dos estados a igual temperatura, como los estados 2 y 3. Supongamos, sin embargo, que dos estados de un sistema poseen presiones y temperaturas distintas, tales como los estados 1 y 3 de la fig. 2-14. La diferencia de volumen entre los estados depende sólo de los estados y es independiente de cualquier proceso particular por el cual el sistema pasa de un estado a otro. Consideremos, por tanto, que el sistema pasa del 1 al 3, primero a lo largo de la trayectoria 1-2 a presión constante P_1 y a continuación por la trayectoria 2-3 a temperatura constante T_2. La diferencia de volumen ΔV entre los estados extremos es igual entonces a la suma del cambio de volumen ΔV_P en el proceso 1-2 y del cambio ΔV_T en el proceso 2-3. En el límite, cuando ΔP_T y ΔT_P se aproximan a cero según las ecuaciones (2-19) y (2-26), la diferencia de volumen dV es

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP. \tag{2-29}$$

En función de β y κ,

$$dV = \beta V\, dT - \kappa V\, dP, \tag{2-30}$$

o sea

$$\frac{dV}{V} = \beta\, dT - \kappa\, dP. \tag{2-31}$$

Ahora, en lugar de considerar que las derivadas parciales de V (o las magnitudes β y κ) pueden calcularse si se conoce la ecuación de estado, podemos invertir este punto de vista. Es decir, si β y κ se han medido experimentalmente y se conocen como funciones de la temperatura y la presión, podemos determinar la ecuación de estado *integrando* la ecuación (2-30) o la (2-31). Así, supongamos que para un gas a baja presión hemos determinado experimentalmente que $\beta = 1/T$ y $\kappa = 1/P$. De la ecuación (2-31) resulta,

$$\frac{dV}{V} - \frac{dT}{T} + \frac{dP}{P} = 0,$$

$$\ln V - \ln T + \ln P = \ln (\text{constante}),$$

y

$$\frac{PV}{T} = \text{constante},$$

que es la ecuación de estado de un gas ideal si identificamos la constante con nR.

Si la ecuación (2-30) se integra desde un estado de referencia V_0, P_0, T_0, a un estado arbitrario V, P, T, se obtiene

$$\int_{V_0}^{V} dV = V - V_0 = \int_{T_0}^{T} \beta V\, dT - \int_{P_0}^{P} \kappa V\, dP.$$

El cambio de volumen de un sólido o líquido es relativamente pequeño para las variaciones de presión y temperatura y, en primera aproximación, consideraremos V constante e igual a V_0 en las integrales del segundo miembro. Si β y κ se pueden también considerar constantes, entonces

$$V = V_0[1 + \beta(T - T_0) - \kappa(P - P_0)]. \tag{2-32}$$

Por tanto, las mediciones de β y κ, más el conocimiento de los valores de V_0, P_0 y T_0 en el estado de referencia, son suficientes para determinar la ecuación de estado de un sólido o líquido, con las aproximaciones mencionadas.

2-8 CONSTANTES CRÍTICAS DE UN GAS DE VAN DER WAALS

Como otro ejemplo del uso de las derivadas parciales en termodinámica, determinaremos a continuación las constantes críticas de un gas de van der Waals. A pesar de la simplicidad relativa de esta ecuación, un gas de van der Waals posee un punto crítico y su superficie P-v-T tiene características que corresponden a la región líquido-vapor de un gas real. El punto de coincidencia de los tres valores reales de v para un gas de van der Waals es su punto crítico (véanse figs. 2-4 y 2-5). A temperaturas inferiores a la crítica, las isotermas de van der Waals no presentan la porción horizontal de coexistencia de las fases líquida y vapor de un gas real. Sin embargo, es posible justificar la construcción de la línea horizontal *abc* en la fig. 2-5 trazándola de modo que sea una presión cuyas áreas sombreadas sean iguales. Los puntos a y c corresponden entonces, respectivamente, a los volúmenes específicos del líquido y vapor saturados.

Como una isoterma representa aquellos estados de equilibrio para los cuales la temperatura es constante, la pendiente de una curva isotérmica proyectada sobre el plano P-v viene dada por la derivada parcial $(\partial P/\partial v)_T$. El examen de la fig. 2-5 nos dice que en el punto crítico, no sólo la pendiente es nula, sino que además la isoterma es cóncava hacia arriba a la izquierda de este punto y cóncava hacia abajo a la derecha del mismo, es decir, el punto crítico es también un punto de inflexión. Luego, en ese punto,

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = 0, \qquad \text{y} \qquad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_T = 0. \tag{2–33}$$

Una de las características más útiles de la ecuación de van der Waals es que puede ser resuelta según P y en consecuencia, las derivadas parciales de P se calculan fácilmente. Se obtiene

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

En consecuencia:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = -\frac{RT}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^3},$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_T = \frac{2RT}{(v-b)^3} - \frac{6a}{v^4}.$$

Cuando $T = T_c$, temperatura crítica, y $v = v_c$, volumen crítico, cada una de las expresiones anteriores es nula. Resolviendo el sistema formado por

las dos ecuaciones respecto a v_c y a T_c e introduciendo estos valores en la ecuación original, obtenemos

$$P_c = \frac{a}{27b^2}, \qquad v_c = 3b, \qquad T_c = \frac{8a}{27Rb}. \tag{2–34}$$

Estas ecuaciones se usan frecuentemente para determinar las constantes a y b de un gas dado, en función de los valores de las constantes críticas determinados experimentalmente. Por otra parte, hay tres ecuaciones para las dos incógnitas a y b y por tanto, están superdeterminadas. Es decir, obtenemos a partir de la segunda de las ecuaciones anteriores,

$$b = \frac{v_c}{3},$$

mientras que de la solución simultánea de la primera y tercera ecuaciones,

$$b = \frac{RT_c}{8P_c}. \tag{2–35}$$

Cuando se introducen los valores experimentales de P_c, v_c y T_c en las dos ecuaciones precedentes, no obtenemos el mismo valor de b. En otras palabras, en el punto crítico no es posible ajustar una superficie P-v-T de van der Waals a la de una sustancia real. Pueden hacerse coincidir dos cualesquiera de las variables pero no las tres. Como el volumen crítico es más difícil de medir con precisión que la presión y la temperatura críticas, se emplean las dos últimas para determinar los valores de a y b en la tabla 2-1.

Otro sistema para comparar la ecuación de van der Waals con la ecuación de estado de una sustancia real, es comparar los valores de la cantidad Pv/RT en el punto crítico. Para un gas de van der Waals,

$$\frac{P_c v_c}{RT_c} = \frac{3}{8} = 0{,}375 \tag{2–36}$$

y según la ecuación de van der Waals esta razón tiene el valor 3/8 para *todas* las sustancias en el punto crítico. (Para un gas ideal, por supuesto, la razón es igual a la unidad.) En la tabla 2-4 se relacionan algunos valores experimentales. Estos no son iguales, aunque las discrepancias no son grandes.

La ecuación de van der Waals puede escribirse de manera que sea aplicable a cualquier sustancia introduciendo las llamadas presión, volumen y temperatura *reducidas*, o sea, las razones de la presión, volumen y temperatura, a la presión, volumen y temperatura críticos:

$$P_r = \frac{P}{P_c}, \qquad v_r = \frac{v}{v_c}, \qquad T_r = \frac{T}{T_c}. \tag{2–37}$$

Tabla 2-4 Valores experimentales de $P_c v_c/RT_c$.

Sustancia	$P_c v_c/RT_c$
He	0,327
H_2	0,306
O_2	0,292
CO_2	0,277
H_2O	0,233
Hg	0,909

Combinando estas ecuaciones con la (2-34) y la (2-8), la de van der Waals, obtenemos

$$\left(P_r + \frac{3}{v_r^2}\right)(3v_r - 1) = 8T_r, \tag{2-38}$$

que no contiene las constantes a y b y, por lo tanto, se aplica a cualquier gas de van der Waals. El punto crítico tiene las coordenadas 1, 1, 1, en un diagrama P_r-v_r-T_r. La ecuación (2-38) se denomina a menudo *ley de los estados correspondientes*. Esta es una «ley», por supuesto, solamente en la medida en que los gases reales obedezcan a la ecuación de van der Waals. Dos sustancias diferentes se consideran en «estados correspondientes» si sus presiones, volúmenes y temperaturas son la misma fracción (o múltiplo) de la presión crítica, volumen crítico y temperatura crítica de las dos sustancias.

2-9 RELACIONES ENTRE DERIVADAS PARCIALES

En la sección 2-7 hemos visto que la diferencia de volumen dV entre dos estados de equilibrio próximos de un sistema puede expresarse en la forma

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP.$$

En esta ecuación se supone que el volumen V se expresa en función de T y P. Pero también podemos considerar que la presión P se expresa en función de V y T y por el mismo razonamiento anterior podemos escribir

$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T dV.$$

Eliminemos ahora dP en las ecuaciones anteriores y saquemos factor común dV y dT. El resultado es

$$\left[1 - \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T\right] dV = \left[\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right] dT.$$

Esta ecuación debe ampliarse para dos estados de equilibrio próximos *cualesquiera*. En particular, para dos estados a igual temperatura, pero de volúmenes diferentes, $dT = 0$, $dV \neq 0$, y para satisfacer la ecuación anterior debe cumplirse

$$1 - \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0$$

o sea,

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{(\partial P/\partial V)_T}. \tag{2-39}$$

Del mismo modo, como podemos tener $dV = 0$, $dT \neq 0$, también se cumplirá

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = 0. \tag{2-40}$$

Combinando las ecuaciones (2-39) y (2-40) la ecuación anterior puede escribirse en una forma más simétrica,

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P = -1. \tag{2-41}$$

Obsérvese que en esta ecuación el denominador de cualquier derivada parcial es el numerador de la siguiente y que los símbolos V, P, T, aparecen cíclicamente en cada una de las derivadas parciales.

Para ilustrar el uso de las ecuaciones precedentes, supongamos que deseamos calcular el incremento de presión que tiene lugar en un sistema cuando aumenta su temperatura a volumen constante, es decir, nos interesa el valor de la derivada parcial $(\partial P/\partial T)_V$. Una vez medidos los coeficientes de dilatación y compresibilidad de una sustancia, no es necesario realizar una tercera serie de experimentos para determinar la dependencia de la presión con la temperatura a volumen constante. De la ecuación (2-41) resulta que

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\frac{(\partial V/\partial T)_P}{(\partial V/\partial P)_T} = -\frac{\beta V}{-\kappa V} = \frac{\beta}{\kappa} \tag{2-42}$$

y la derivada parcial que interesa resulta ser igual al cociente de β por κ. Cuanto mayor sea β y menor κ, más grande es el incremento de presión para un determinado incremento de la temperatura.

La variación de presión para una variación finita de temperatura a volumen constante es

$$\int_{P_1}^{P_2} dP = P_2 - P_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\beta}{\kappa}\, dT$$

y si β y κ se consideran constantes,

$$P_2 - P_1 = \frac{\beta}{\kappa}(T_2 - T_1),$$

relación que también puede obtenerse de la ecuación (2-32) haciendo $V = V_0$.

En todos los razonamientos precedentes hemos considerado sólo un sistema *PVT* para que el análisis tuviera base física y no sólo matemática. Escribamos ahora las ecuaciones importantes de forma más general. Supongamos que tenemos tres variables que satisfacen la ecuación

$$f(x, y, z) = 0.$$

Las ecuaciones (2-39) y (2-41) tomarán la forma

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \frac{1}{(\partial y/\partial x)_z}, \tag{2-43}$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1. \tag{2-44}$$

Las letras x, y, z, pueden asociarse a cualesquiera de las tres variables cuyos valores especifican el estado de un sistema.

2-10 DIFERENCIALES EXACTAS

Como la diferencia de volumen entre dos estados de equilibrio de un sistema es independiente de la naturaleza de cualquier proceso que tenga lugar entre ambos, podemos también evaluar la diferencia de volumen entre los estados 1 y 3 de la fig. 2-14 a lo largo de la trayectoria 1-4-3. En nuestra primera deducción, en la cual utilizábamos la trayectoria 1-2-3, a la presión a lo largo de 1-2 le asignábamos el valor constante P_1 y a la temperatura a

lo largo de la porción 2-3 el valor constante T_2. Por tanto, escribiremos la ecuación (2-29) explícitamente en la forma

$$dV_{1\text{-}2\text{-}3} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P_1} dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T_2} dP.$$

A lo largo de la trayectoria 1-4-3,

$$dV_{1\text{-}4\text{-}3} = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T_1} dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P_3} dT.$$

Como estas variaciones de volumen son iguales, resulta

$$\frac{\left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P_3} - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P_1}\right]}{dP} = \frac{\left[\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T_2} - \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T_1}\right]}{dT}. \tag{2-45}$$

En el límite, cuando dP y dT son casi cero, podemos considerar que la derivada parcial $(\partial V/\partial T)_{P_3}$ se calcula en el punto *4* y la $(\partial V/\partial T)_{P_1}$ en el punto *1*, que está a igual temperatura que el *4*. El numerador del primer miembro de la ecuación (2-45) es, por tanto, la *variación* que experimenta esta derivada parcial cuando la presión cambia en dP, desde P_1 a P_3, a temperatura constante. Al dividir por dP el cociente representa la *variación* con la presión a temperatura constante, de la derivada parcial $(\partial V/\partial T)_P$, o sea, se trata de la *segunda derivada parcial* de V respecto a P y T y puede escribirse en la forma

$$\left[\frac{\partial}{\partial P}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right]_T \quad \text{o} \quad \frac{\partial^2 V}{\partial P\, \partial T}.$$

Del mismo modo, el segundo miembro de la ecuación (2-45) es

$$\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T\right]_P \quad \text{o} \quad \frac{\partial^2 V}{\partial T\, \partial P}.$$

Y por tanto, tenemos el importante resultado

$$\frac{\partial^2 V}{\partial P\, \partial T} = \frac{\partial^2 V}{\partial T\, \partial P}. \tag{2-46}$$

Es decir, el valor de la segunda derivada parcial es *independiente del orden de derivación.*

Obsérvese que el resultado precedente es sólo cierto si la diferencia de volumen dV entre los estados 1 y 3 es la misma para *todos* los procesos que tengan lugar entre dichos estados. Una diferencial para la cual esto se cumple se denomina diferencial *exacta*. Las diferenciales de todas las *propiedades* de un sistema —tales como el volumen, la presión, la temperatura, la imanación, etc.— son exactas. En realidad, este criterio puede considerarse como definición de una propiedad termodinámica. Una magnitud, cuya diferencial *no* es exacta, no es una propiedad termodinámica. Más adelante, cuando consideremos los intercambios de energía entre el sistema y el medio ambiente, encontraremos magnitudes cuyas diferenciales no son exactas y que, por tanto, *no* son propiedades del sistema.

Otro punto de vista es el siguiente. La diferencia de volumen entre dos estados arbitrarios cualesquiera de un sistema, puede encontrarse sumando o integrando las variaciones infinitesimales de volumen dV que tienen lugar a lo largo de cualquier camino arbitrario entre esos estados. Así, si V_1 y V_2 son los volúmenes de los dos estados,

$$\int_{V_1}^{V_2} dV = V_2 - V_1, \tag{2-47}$$

y el valor de la integral es *independiente del camino.*

Si el proceso es *cíclico,* de modo que los puntos 1 y 2 coinciden, $V_2 = V_1$, $V_2 - V_1 = 0$ y

$$\oint dV = 0, \tag{2-48}$$

en donde el símbolo $\oint$ indica que la integral debe evaluarse a lo largo de un camino cerrado.

Viceversa, si la integral de una diferencial entre dos estados arbitrarios es independiente del camino recorrido, la integral extendida a una trayectoria cerrada es nula y la diferencial es *exacta.*

Para comprobar si una diferencial es o no exacta puede hacerse lo siguiente. La diferencial exacta dV puede escribirse en la forma

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP.$$

Las derivadas parciales son los *coeficientes* de las diferenciales dT y dP y como hemos visto, la derivada parcial respecto de P del coeficiente de dT es igual a la derivada parcial respecto de T del coeficiente de dP. En general, si para tres variables cualesquiera x, y, z, tenemos una relación de la forma

$$dz = M(x, y)\,dx + N(x, y)\,dy,$$

la diferencial dz es exacta si

$$\frac{\partial M}{\partial y} = \frac{\partial N}{\partial x}. \tag{2-49}$$

PROBLEMAS

2-1 La tabla siguiente consigna los valores correspondientes de la presión y del volumen específico del vapor de agua a tres temperaturas, 700°F, 1150°F y 1600°F. Sin transformar a unidades MKS calcular la razón Pv/T a cada temperatura y presión y para cada temperatura representar en un gráfico estas razones en función de la presión. Estimar el valor extrapolado de Pv/T cuando P tiende a cero y hallar el valor de R en J kilomol^{-1} K^{-1}.

P	$t = 700$°F	$t = 1150$°F	$t = 1600$°F
lb pulg^{-2}	v pie^3 lb^{-1}	v pie^3 lb^{-1}	v pie^3 lb^{-1}
500	1,304	1,888	2,442
1000	0,608	0,918	1,215
2000	0,249	0,449	0,601
3000	0,0984	0,289	0,397
4000	0,0287	0,209	0,294
5000	0,0268	0,161	0,233

2-2 (a) Estimar tan exactamente como sea posible, a partir de la fig. 2-1, el volumen molal específico del CO_2 a una presión de 3×10^7 N m^{-2} y una temperatura T_1. Supóngase que $T_1 = 340$ K. (b) A esta presión y temperatura, ¿cuántos kilomoles de CO_2 se hallarán contenidos en un tanque de 0,5 m^3 de volumen? (c) ¿Cuántos kilomoles debería contener el tanque, si el CO_2 fuera un gas ideal?

2-3 Un cilindro provisto de un pistón móvil contiene un gas ideal a una presión P_1, volumen específico v_1 y temperatura T_1. La presión y volumen se aumentan simultáneamente, de modo que en cada instante, P y v están relacionados por la ecuación

$$P = Av,$$

en la cual A es una constante. (a) Expresar la constante A en función de la presión P_1, la temperatura T_1 y la constante de los gases R. (b) Construir el gráfico que representa el proceso anterior en el plano P-v. (c) Hallar la temperatura cuando el volumen específico se duplica, si $T_1 = 200$ K.

2-4 El tubo en U de la fig. 2-18, de sección uniforme igual a 1 cm², contiene mercurio hasta la altura que se indica. La presión atmosférica es de 750 torr. El lado izquierdo del tubo se cierra ahora en el extremo superior y el lado derecho se conecta a una buena bomba de vacío. (a) ¿Cuánto desciende el nivel del lado izquierdo? (b) ¿Cuál es la presión final del aire encerrado? La temperatura permanece constante.

2-5 El lado izquierdo del tubo en U de la fig. 2-18 se cierra en el extremo superior. (a) Si la temperatura inicial es de 300 K, hallar la temperatura T a la cual la columna de aire, a la izquierda, tiene una longitud de 60 cm. La presión barométrica se mantiene constante, igual a 750 torr. (b) Trazar las isotermas a 300 K y a la temperatura T, en el plano P-v, e indicar la curva que representa la transformación que se produce en el lado izquierdo durante el aumento de temperatura.

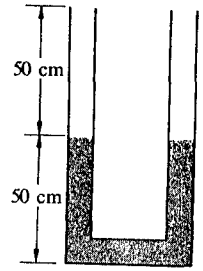


Figura 2-18

2-6 El tubo en forma de J de la fig. 2-19 de sección uniforme contiene aire a la presión atmosférica. La presión barométrica es h_0. Se echa mercurio en la rama abierta, encerrándose el aire en la rama cerrada. ¿Cuál es la altura h de la columna de mercurio en el extremo cerrado, cuando el extremo abierto se llena de mercurio? Suponer la temperatura constante y que el aire es un gas ideal. Despréciese todo efecto debido a la curvatura de la base. Como ejemplo numérico, sean: $h_0 = 0{,}75$ m, $h_1 = 0{,}25$ m, $h_2 = 2{,}25$ m.

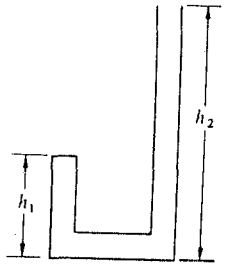


Figura 2-19

2-7 Si n moles de un gas ideal pueden bombearse a través de un tubo de diámetro d a 4 K, ¿cuál debe ser el diámetro del tubo para bombear el mismo número de moles a 300 K?

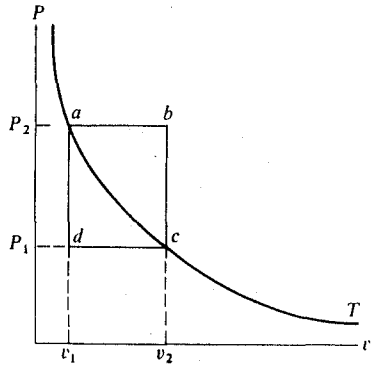


Figura 2-20

2-8 La fig. 2-20 representa cinco transformaciones, $a-b$, $b-c$, $c-d$, $d-a$ y $a-c$, trazadas en el plano P-v, correspóndientes a un gas ideal en un sistema cerrado. Representar los mismos procesos: (a) en el plano P-T; (b) en el plano T-v; (c) determinar cuatro puntos de intersección de las curvas en la superficie P-v-T de la fig. 2-2, que corresponden a los puntos a, b, c y d de la fig. 2-20.

2-9 En la fig. 2-20, sean $P_2 = 10 \times 10^5$ N m^{-2}, $P_1 = 4 \times 10^5$ N m^{-2}, $v_1 = 2{,}5$ m^3 kilomol^{-1}. Determinar: (a) la temperatura T, (b) el volumen específico v_2, (c) las temperaturas en los puntos b y d, (d) el volumen real V en el punto a si el sistema consiste en 4 kilomoles de hidrógeno, (e) la masa de hidrógeno.

2-10 Un tanque de 0,5 m³ de volumen contiene oxígeno a una presión absoluta de $1{,}5 \times 10^6$ N m^{-2} y a una temperatura de 20°C. Suponer que el oxígeno se comporta como gas ideal. (a) ¿Cuántos kilomoles de oxígeno hay en el tanque? (b) ¿Cuántos kilogramos? (c) Hallar la presión cuando la temperatura aumenta hasta 500°C. (d) A 20°C, ¿cuántos kilomoles pueden sacarse del tanque antes que la presión baje al 10 % de la presión original?

2-11 Cierta cantidad de aire está contenida en un cilindro provisto de un pistón móvil. Inicialmente la presión del aire es 2×10^7 N m^{-2}, el volumen es 0,5 m³ y la temperatura es 300 K. Suponer que el aire es un gas ideal. (a) ¿Cuál es el volumen final del aire si se deja expandir isotérmicamente hasta que la presión sea 1×10^7 N m^{-2}, desplazándose el pistón hacia fuera para permitir el aumento de volumen del aire? (b) ¿Cuál es la temperatura final del aire si el pistón se mantiene fijo en su posición inicial y el sistema se enfría hasta que la presión sea 1×10^7 N m^{-2}? (c) ¿Cuáles son la temperatura y volumen finales del aire si se deja expandir isotérmicamente desde las condiciones iniciales hasta que la presión sea $1{,}5 \times 10^7$ N m^{-2} y después se enfría a volumen constante hasta que la presión sea 1×10^7 N m^{-2}? (d) ¿Cuáles son la temperatura y volumen finales del aire si un enfriamiento iso-

crico a $1,5 \times 10^7$ N m^{-2} se sigue por una dilatación isotérmica a 1×10^7 N m^{-2}? (e) Representar cada uno de estos procesos en un diagrama T-V.

2-12 Un volumen V a la temperatura T contiene n_A moles de gas ideal A y n_B moles de gas ideal B. Los gases no reaccionan químicamente. (a) Demostrar que la presión total P del sistema se expresa por

$$P = p_A + p_B \tag{2-50}$$

en donde p_A y p_B son las presiones que cada gas ejercería si ocupara por sí sólo todo el volumen. La magnitud p_A se denomina presión parcial del gas A y la Ec. (2-50) es la ley de Dalton* de las presiones parciales. (b) Demostrar que $p_A = x_A P$, en donde x_A es la fracción de moles de A en el sistema.

2-13 En todos los gases diatómicos, algunas de las moléculas están disociadas en átomos separados y el porcentaje de átomos disociados crece con la temperatura. El gas, como conjunto, consiste en una mezcla de gas monoatómico y de gas diatómico. Aun cuando cada componente se comporte como gas ideal, la mezcla no es gas ideal, porque el número de moles varía con la temperatura. El grado de disociación δ de un gas diatómico se define como la razón de la masa m_1, de la fracción monoatómica a la masa total m del sistema,

$$\delta = m_1/m.$$

(a) Demostrar que la ecuación de estado del gas es:

$$PV = (\delta + 1)(m/M_2)RT,$$

en la que M_2 es el "peso" molecular del componente diatómico. Suponer que el gas obedece a la ley de Dalton (véase problema 2-12). (b) La tabla siguiente consigna los valores experimentales de la razón PV/m, para el vapor de iodo, a tres temperaturas diferentes. Calcular el grado de disociación, en función de la temperatura, y representarla en un gráfico.

t(°C)	800	1000	1200
$\frac{PV}{m}$, J kg^{-1}	$3,72 \times 10^4$	$5,08 \times 10^4$	$7,30 \times 10^4$

2-14 Un recipiente contiene CO_2 a 137°C. El volumen específico es 0,0700 m^3 kilomol^{-1}. Calcular la presión en N m^{-2}: (a) a partir de la ecuación de los gases ideales, (b) a partir de la ecuación de van der Waals. (c) Calcular la relación Pv/T en J kilomol^{-1} K^{-1} para las dos presiones obtenidas en (a) y (b) y comparar con el valor experimental que se deduce de la fig. 2-1, suponiendo $T_2 = 137$°C.

2-15 Un cilindro provisto de un pistón contiene vapor de agua a temperatura de -10°C. A partir de la fig. 2-10 describir los cambios que tienen lugar cuando el

* John Dalton, químico británico (1766-1844).

volumen del sistema disminuye isotérmicamente. Representar aproximadamente a escala el proceso en el plano P-v.

2-16 En la tabla 2-3 se dan las constantes críticas del CO_2. A 299 K la presión de vapor es 66×10^5 N m^{-2} y los volúmenes específicos del líquido y del vapor son respectivamente 0,063 y 0,2 m^3 kilomol^{-1}. En el punto triple, $T = 216$ K, $P = 5,1 \times 10^5$ N m^{-2} y los volúmenes específicos del sólido y del líquido son respectivamente 0,029 y 0,037 m^3 kilomol^{-1}. (a) Construir la parte del diagrama posible P-v para el CO_2 correspondiente a la fig. 2-5. (b) Un mol de CO_2 sólido se introduce en un recipiente cuyo volumen varía con la presión según la relación $P = 7 \times 10^7\, V$, en donde V se expresa en m^3 y P en N m^{-2}. Describir el cambio en el contenido del recipiente cuando la temperatura se hace crecer lentamente hasta 310 K.

2-17 Demostrar que $\beta = 3\alpha$ para un sólido isotrópico.

2-18 (a) Demostrar que el coeficiente de dilatación cúbica puede expresarse en la forma

$$\beta = -\frac{1}{\rho}\left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right)_P,$$

en donde ρ es la densidad. (b) Demostrar que el coeficiente de compresibilidad isotérmica puede expresarse en la forma

$$\kappa = \frac{1}{\rho}\left(\frac{\partial \rho}{\partial P}\right)_T.$$

2-19 La temperatura de un bloque de cobre se incrementa de 400 K a 410 K. ¿Qué cambio de presión es necesario para mantener constante el volumen? Los datos numéricos necesarios pueden obtenerse de la fig. 2-16.

2-20 Diseñar un termómetro de mercurio para usar a temperaturas próximas a la ambiente. La longitud de la columna de mercurio debe cambiar un centímetro por grado C. Suponer que el coeficiente de dilatación del mercurio es igual a 2×10^{-4} K^{-1} y es independiente de la temperatura en el intervalo considerado; igualmente se supone que el coeficiente de dilatación del vidrio es prácticamente nulo.

2-21 (a) Demostrar que el coeficiente de dilatación cúbica de un gas de van der Waals es

$$\beta = \frac{Rv^2(v - b)}{RTv^3 - 2a(v - b)^2}.$$

(b) ¿Cuál es la expresión para β si $a = b = 0$ (gas ideal)?

2-22 (a) Demostrar que el coeficiente de compresibilidad de un gas de van der Waals es

$$\kappa = \frac{v^2(v - b)^2}{RTv^3 - 2a(v - b)^2}.$$

(b) ¿Cuál es la expresión para κ si $a = b = 0$?

2-23 Una ecuación de estado aproximada es $P(v - b) = RT$. (a) Calcular los coeficientes de dilatación y compresibilidad de una sustancia que obedece a esta ecuación de estado. (b) Demostrar que las ecuaciones correspondientes para un gas de van der Waals (véanse problemas 2-21 y 2-22) se reducen a las expresiones deducidas en (a) para $a = 0$.

2-24 Una sustancia hipotética posee un coeficiente de compresibilidad isotérmica $\kappa = a/v$ y un coeficiente de dilatación $\beta = 2bT/v$, en donde a y b son constantes. (a) Demostrar que la ecuación de estado se puede representar por $v - bT^2 + aP =$ constante. (b) Si a una presión P_0 y temperatura T_0 el volumen específico es v_0, determinar la constante.

2-25 Una sustancia tiene un coeficiente de compresibilidad isotérmica $\kappa = aT^3/P^2$ y un coeficiente de dilatación $\beta = bT^2/P$, en donde a y b son constantes. Determinar la ecuación de estado de la sustancia y la relación a/b.

2-26 Partiendo de la ecuación de estado dada por la Ec. (2-12) calcular: (a) la variación de la longitud de una barra con la temperatura, cuando la tensión permanece constante; (b) la variación de la longitud con la tensión a temperatura constante; (c) la variación de temperatura dT necesaria para mantener la longitud constante, cuando se produce un pequeño cambio de $d\mathcal{F}$ en la tensión. Suponer que el módulo de Young es independiente de la temperatura.

2-27 Una vía de ferrocarril sin juntas de dilatación está situada en un desierto donde las temperaturas del día y de la noche difieren en $\Delta T = 50$ K. El área de la sección transversal del carril es $A = 3{,}6 \times 10^{-3}$ m^2, el módulo de Young E es 20×10^{10} N m^{-2} y el coeficiente de dilatación lineal $\alpha = 8 \times 10^{-6}$ K^{-1}. (a) Si la longitud de la vía se mantiene constante, ¿cuál es la diferencia de tensión en las vías entre el día y la noche? (b) Si la tensión es nula cuando la temperatura es mínima, ¿cuál es su valor cuando la temperatura pasa por un máximo? (c) Si la vía tiene 15 000 m de longitud y se dilata libremente, ¿cuál sería la variación de longitud entre el día y la noche? (d) ¿Qué derivadas parciales deben calcularse para responder a las preguntas anteriores?

2-28 Determinar las constantes críticas P_c, v_c y T_c en función de a, b y R para un gas de van der Waals.

2-29 Utilizando las constantes críticas relacionadas en la tabla 2-3, calcular el valor de b de la ecuación de van der Waals para el CO_2: (a) a partir de v_c y (b) a partir de T_c y P_c.

2-30 a) Demostrar que las constantes críticas de una sustancia que obedece la ecuación de estado de Dieterici*, $P(v - b) \exp(a/vRT) = RT$, son

$$P_c = a/4e^2b^2, \qquad v_c = 2b, \qquad T_c = a/4Rb.$$

(b) Comparar la relación $P_c v_c/RT_c$ de un gas de Dieterici con los valores experimentales de la tabla 2-4.

2-31 Deducir la Ec. (2-38).

2-32 (a) Utilizando la relación cíclica de la Ec. (2-41), determinar el coeficiente de dilatación β de una sustancia que obedece a la ecuación de estado de Dieterici dada en el problema 2-30. (b) A temperaturas altas y volúmenes específicos grandes todos los gases se aproximan al comportamiento de los gases ideales. Comprobar que para valores grandes de T y v la ecuación de Dieterici y la expresión de β deducida en (a) se convierten en las ecuaciones correspondientes de un gas ideal.

* Conrad H. Dieterici, físico alemán (1858-1929).

2-33 Determinar $(\partial P/\partial T)_v$ para los gases que obedecen: (a) a la ecuación de estado de van der Waals, (b) a la ecuación aproximada de estado del problema 2-23 y (c) a la ecuación de estado de Dieterici (problema 2-30).

2-34 Partiendo de la ecuación de estado de un material paramagnético, demostrar que las derivadas parciales cíclicas $(\partial M/\partial \mathcal{H})_T$, $(\partial \mathcal{H}/\partial T)_M$, $(\partial T/\partial M)_{\mathcal{H}}$, satisfacen la Ec. (2-44).

2-35 (a) Teniendo en cuenta que dv es una diferencial exacta y recordando las definiciones de β y κ probar que

$$\left(\frac{\partial \beta}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial \kappa}{\partial T}\right)_P.$$

(b) A partir de la fig. 2-16 obtener una ecuación lineal que establezca aproximadamente la relación entre κ y T para el cobre, a una presión constante de 1 atm, y para $T = 1000$ K. (c) Calcular el cambio que experimenta el coeficiente de dilatación del cobre con la presión a temperatura constante. (d) Determinar el coeficiente de dilatación del cobre a 1000 K y 1 atm y calcular la variación relativa en volumen del cobre cuando la presión crece isotérmicamente a 1000 atm. Suponer que $(\partial \beta/\partial P)_T$ es independiente de la presión.

2-36 Utilizar la relación del problema anterior para demostrar que los datos de los problemas 2-24 y 2-25 son consistentes.

2-37 Demostrar que el momento magnético M de un material paramagnético es una función de estado demostrando que dM es una diferencial exacta.

Capítulo 3

Primer principio de la termodinámica

3-1 INTRODUCCIÓN
3-2 EL TRABAJO EN UN CAMBIO DE VOLUMEN
3-3 OTRAS FORMAS DE TRABAJO
3-4 EL TRABAJO DEPENDE DE LA TRAYECTORIA
3-5 TRABAJO DE CONFIGURACIÓN Y TRABAJO DISIPATIVO
3-6 PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA
3-7 ENERGÍA INTERNA
3-8 FLUJO DE CALOR
3-9 EL FLUJO DE CALOR DEPENDE DE LA TRAYECTORIA
3-10 EQUIVALENTE MECÁNICO DEL CALOR
3-11 CAPACIDAD CALORIFICA
3-12 CALORES DE TRANSFORMACIÓN. ENTALPÍA
3-13 FORMA GENERAL DEL PRIMER PRINCIPIO
3-14 ECUACIÓN ENERGÉTICA DEL FLUJO ESTACIONARIO

3-1 INTRODUCCIÓN

El principio trabajo-energía de la mecánica es una consecuencia de las leyes de Newton del movimiento. Establece que el trabajo de la fuerza resultante sobre una partícula es igual al cambio de energía cinética de la misma. Si una fuerza es conservativa, el trabajo de esta fuerza puede igualarse al cambio de energía potencial de la partícula y el trabajo de todas las fuerzas, *excluida* esta fuerza, es igual a la suma de las variaciones de energía cinética y potencial de la partícula. El mismo razonamiento se aplica a un cuerpo rígido. (Para mayor simplicidad suponer que las líneas de acción de todas las fuerzas pasan por el centro de masas, de modo que no es necesario considerar el movimiento de rotación.)

También puede realizarse trabajo en procesos en los que se produce cambio de energía cinética o potencial del sistema. Así, se realiza trabajo cuando un gas se comprime o expande o cuando una célula electrolítica se carga o se descarga o cuando una barra paramagnética se imana o desimana, aunque el gas o la célula o la barra permanezcan en reposo a igual altura. En termodinámica intervienen muchos procesos de este tipo que, por otra parte, no son los únicos.

En mecánica, el trabajo $d'W$ de una fuerza **F** cuyo punto de aplicación se desplaza una distancia $d\mathbf{s}$, se define por $F \cos \theta \, ds$, en donde θ es el ángulo formado por los vectores **F** y $d\mathbf{s}$. Si **F** y $d\mathbf{s}$ tienen el mismo sentido, $\theta = 0°$, $\cos \theta = 1$ y el trabajo es igual a $F \, ds$. En termodinámica y por razones que pronto se explicarán, es costumbre invertir este convenio de signos y definir el trabajo por $d'W = -F \cos \theta \, ds$. Así, cuando **F** y $d\mathbf{s}$ son de sentidos opuestos, $\theta = 180°$, $\cos \theta = -1$ y el trabajo es $+F \, ds$. La razón de escribir $d'W$ en lugar de dW, se explicará en la sección 3-4.

Cuando un sistema termodinámico experimenta un proceso, el trabajo que se realiza puede asociarse siempre a alguna fuerza. Sin embargo, es conveniente expresar el trabajo en función de las propiedades termodinámicas del sistema y por ello comenzaremos considerando el trabajo que se realiza cuando se produce un cambio de volumen en el mismo.

3-2 EL TRABAJO EN UN CAMBIO DE VOLUMEN

La línea continua de la fig. 3-1 representa el límite de un sistema de volumen V y forma arbitraria sobre el cual actúa una presión hidrostática externa uniforme P_e. Supongamos que el sistema se expande en contra de esta presión, alcanzando finalmente la forma indicada por la línea exterior de trazos. La fuerza externa que actúa sobre un elemento de la superficie límite de área dA es $dF_e = P_e \, dA$. Cuando el elemento se desplaza hacia afuera una distancia ds, la fuerza y el desplazamiento son en sentidos opuestos y el trabajo de la fuerza es $dF_e \, ds = P_e \, dA \, ds$. Cuando se incluyen todos

los elementos de superficie, el trabajo $d'W$ del proceso se determina integrando el producto $P_e \, dA \, ds$ a toda la superficie:

$$d'W = P_e \int dA \, ds.$$

La integral equivale al volumen comprendido entre los dos límites, o sea, al incremento dV del volumen del sistema. Por tanto,

$$d'W = P_e \, dV. \tag{3-1}$$

Así cuando un sistema se expande contra una presión externa, dV es positivo, el trabajo es positivo y se dice que el *sistema realiza* un trabajo. Cuando el sistema se comprime, dV es negativo y se dice que el *trabajo se realiza* contra el sistema. En los comienzos de la termodinámica, una magnitud de interés primario era el trabajo que realizaba un sistema en un proceso de expansión del vapor de agua contra el pistón de un cilindro. La conveniencia de considerar el trabajo positivo en tal proceso, es la razón principal por la cual se invierte el convenio de signos de la mecánica. Algunos textos retienen el convenio de signos de la mecánica y por ello expresan el trabajo de un cambio de volumen en la forma $d'W = -P_e \, dV$. Por tanto, el trabajo positivo corresponde al trabajo realizado *sobre* el sistema y el trabajo negativo al realizado *por* el sistema. Sin embargo, en este libro adoptaremos el convenio de signos utilizado normalmente en termodinámica, en el cual el trabajo realizado por el sistema es positivo.

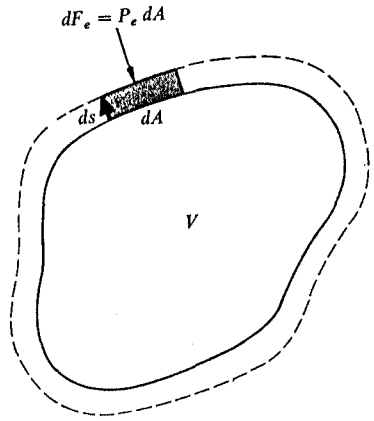


Fig. 3-1 El trabajo realizado por un sistema que se expande contra una fuerza externa se expresa por $P_e dA \, ds$.

La unidad MKS de presión es 1 newton por metro cuadrado (1 N m^{-2}) y la unidad de volumen 1 metro cúbico (1 m^3). La unidad de trabajo es, por tanto, 1 newton-metro (1 N m) o 1 joule (1 J).

El trabajo de las fuerzas *externas* ejercido sobre los límites de un sistema se denomina frecuentemente *trabajo externo*. El trabajo externo en un cambio de volumen se expresa por la ecuación (3-1), cualquiera que sea la naturaleza del proceso. Si un proceso es *reversible*, el sistema está esencialmente en equilibrio mecánico en todo momento y la presión externa P_e es igual a la presión P ejercida por el sistema contra los límites. Por tanto, en un proceso *reversible* podemos sustituir P_e por P y escribir

$$d'W = P\,dV. \tag{3-2}$$

Si se trata de un proceso reversible finito en el cual el volumen varía de V_a a V_b, el trabajo total W es

$$W = \int_{V_a}^{V_b} P\,dV. \tag{3-3}$$

Cuando se especifica la naturaleza de un proceso, P puede expresarse en función de V mediante la ecuación de estado del sistema y puede calcularse la integral.

La relación entre la presión y el volumen de un sistema en cualquier proceso reversible puede representarse por una curva en el plano P-V. El trabajo correspondiente a un pequeño cambio de volumen dV se representa gráficamente por el área $P\,dV$ de una franja vertical estrecha, tal como la sombreada en la fig. 3-2. El trabajo total W realizado en un proceso

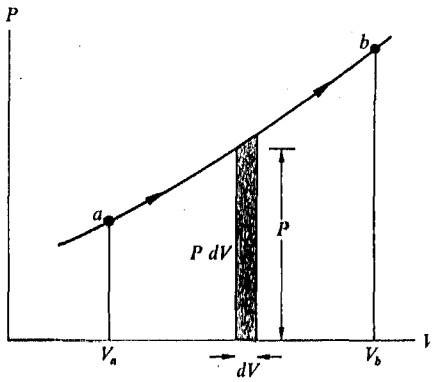


Fig. 3-2 El área sombreada representa el trabajo en un pequeño cambio de volumen.

finito es proporcional al área limitada por la curva que representa el proceso, el eje de volúmenes y las ordenadas de V_a y V_b. El trabajo es positivo si el proceso se produce en el sentido indicado, es decir, desde un estado a a un estado b. Si la transformación se produce en sentido opuesto, el trabajo es negativo.

A continuación calcularemos $\int P\,dV$ para un cierto número de transformaciones reversibles.

El trabajo en un proceso *isócoro* es evidentemente cero, ya que en tal caso V = constante.

En procesos *isobáricos*, la presión es constante y el trabajo es

$$W = P\int_{V_a}^{V_b} dV = P(V_b - V_a). \tag{3-4}$$

El trabajo se halla representado por el área del rectángulo sombreado en la fig. 3-3(a), de base $V_b - V_a$ y de altura P.

Si P no es constante, debe expresarse en función de V por medio de la ecuación de estado. Si el sistema es un gas ideal,

$$P = nRT/V.$$

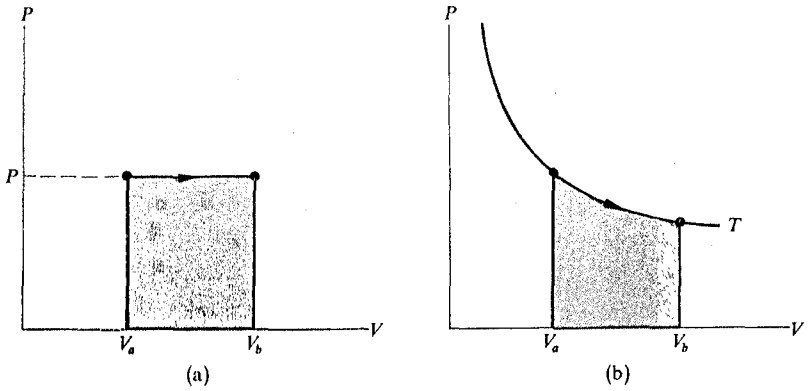


Fig. 3-3 El área sombreada representa el trabajo en: (a) un proceso isobárico, (b) un proceso isotérmico.

En el caso especial de un proceso *isotérmico*, T es constante y

$$W = nRT\int_{V_a}^{V_b} \frac{dV}{V} = nRT \ln \frac{V_b}{V_a}. \tag{3-5}$$

El trabajo se halla representado por el área sombreada en la fig. 3-3(b). Si $V_b > V_a$, el proceso es una expansión, ln (V_b/V_a) es positivo y el trabajo es positivo. Si $V_b < V_a$ el proceso es una compresión, ln (V_b/V_a) es negativo y el trabajo es negativo.

Se propone como ejercicio calcular el trabajo correspondiente a un proceso isotérmico con variación de volumen de un gas de van der Waals.

3-3 OTRAS FORMAS DE TRABAJO

La fig. 3-4 representa un alambre sometido a tracción. El extremo izquierdo del alambre está fijo y sobre el derecho actúa una fuerza externa $\mathcal{F}_e$. Cuando el alambre se alarga una pequeña longitud $ds = dL$, $\mathcal{F}_e$ y dL son del mismo sentido y el trabajo de la fuerza $\mathcal{F}_e$ es $d'W = -\mathcal{F}_e\, dL$. Si el proceso es reversible, la fuerza externa $\mathcal{F}_e$ es igual a la tracción $\mathcal{F}$ del alambre y

$$d'W = -\mathcal{F}\, dL. \tag{3-6}$$

Si dL es positivo, $d'W$ es negativo y *se realiza* un trabajo sobre el alambre. Si se le permite recuperarse, se acorta, dL es negativo, $d'W$ es positivo y el trabajo *lo realiza* el alambre. La unidad de tensión en el sistema MKS es el newton (N) y la unidad de longitud el metro.

Una de las aplicaciones más importantes de la termodinámica es el estudio del comportamiento de sustancias paramagnéticas a temperaturas extraordinariamente bajas. Este tema será tratado ampliamente en la sección 8-8; de momento, consideraremos sólo la expresión del trabajo en un proceso durante el cual cambia el estado magnético de la sustancia. El sistema está formado por una barra uniforme, larga y estrecha, situada en

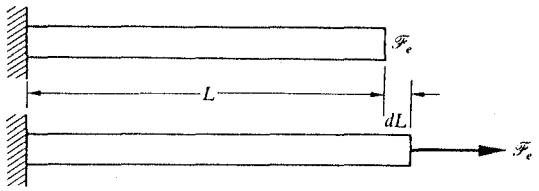


Fig. 3-4 El trabajo realizado sobre un alambre para aumentar su longitud en dL es $\mathcal{F}_e dL$.

un campo magnético externo paralelo a su longitud, de modo que pueden despreciarse los efectos desmagnetizantes. Sea L la longitud de la barra y A el área de su sección transversal. Supongamos que se la rodea de un arrollamiento imanador de resistencia despreciable, formado por N espiras y por el que circula una corriente de intensidad I. Sea B la densidad

de flujo magnético en la barra y $\Phi = BA$ el flujo total. Cuando la corriente en el arrollamiento crece dI en el tiempo dt, el flujo cambia $d\Phi$ y la fem inducida en el arrollamiento es

$$\mathcal{E} = -N\frac{d\Phi}{dt} = -NA\frac{dB}{dt}.$$

La potencia de entrada $\mathcal{P}$ en el sistema se expresa mediante $\mathcal{P} = \mathcal{E}I$ y el trabajo $d'W$ en el tiempo dt es

$$d'W = \mathcal{P}\, dt = \mathcal{E}I\, dt.$$

La intensidad magnética $\mathcal{H}$ producida por la corriente I en el arrollamiento es

$$\mathcal{H} = \frac{NI}{L};$$

y eliminando I resulta

$$d'W = V\mathcal{H}\, dB, \tag{3-7}$$

en donde $V = AL$ es el volumen de la barra.

Si $\mathcal{M}$ es la imanación de la barra o momento magnético por unidad de volumen, la densidad de flujo B es

$$B = \mu_0(\mathcal{H} + \mathcal{M}).$$

Cuando esta expresión de B se introduce en la ecuación (3-7), resulta

$$d'W = -\mu_0 V\mathcal{H}\, d\mathcal{H} - \mu_0 V\mathcal{H}\, d\mathcal{M}. \tag{3-8}$$

El primer término del segundo miembro representa el trabajo que se requeriría para incrementar el campo en el vacío si no existiera la barra, ya que en ese caso $\mathcal{M}$ y $d\mathcal{M}$ serían nulos. El segundo término es, pues, el trabajo asociado al cambio de imanación de la barra.

El momento magnético M de una muestra de volumen V es $M = V\mathcal{M}$, pero para evitar en estas ecuaciones la aparición de la constante magnética $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$ henry m^{-1} (H m^{-1})*, definiremos el momento magnético en la forma

$$M = \mu_0 V\mathcal{M}. \tag{3-9}$$

* Joseph Henry, físico americano (1797-1878).

De este modo, el trabajo de imanación, excluido el trabajo del vacío, es simplemente

$$d'W = -\mathscr{H}\,dM. \tag{3-10}$$

La unidad MKS de $\mathscr{H}$ es 1 ampere por metro (1 A m^{-1})* La unidad de imanación $\mathscr{M}$ es también 1 A m^{-1}. Por tanto, la unidad del momento magnético definido en la ecuación (3-9) es $4\pi \times 10^{-7}$ henry ampere metro ($4\pi \times 10^{-7}$ H A m).

Un razonamiento semejante conduce a que cuando se modifica la intensidad de campo eléctrico E en una placa dieléctrica, el trabajo es

$$d'W = -E\,dP, \tag{3-11}$$

siendo P el momento dipolar de la placa, igual al producto de su polarización (momento dipolar por unidad de volumen) por su volumen V.

La unidad MKS de E es 1 volt por metro (1 V m^{-1})** y la unidad de polarización 1 coulomb por metro cuadrado (1 C m^{-2})***. La unidad del momento dipolar P es 1 coulomb metro (1 C m) y de nuevo la unidad de trabajo es 1 volt coulomb = 1 J.

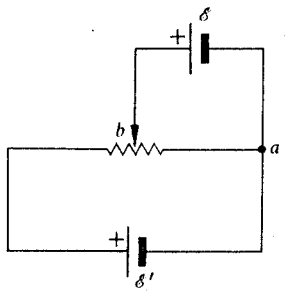


Fig. 3-5 Circuito de trabajo reversible en una pila electrolítica de fem $\mathscr{E}$.

Consideremos a continuación una pila electrolítica de fem $\mathscr{E}$ y de resistencia interna despreciable. Conectemos los terminales de la pila respectivamente a un extremo a de un reóstato y al contacto deslizante b del mismo, como indica la fig. 3-5. El reóstato se conecta a los bornes de una segunda pila de fem $\mathscr{E}'$, mayor que $\mathscr{E}$.

Si la posición del contacto deslizante se regula de modo que la ddp V_{ab} debida a la corriente que circula por la resistencia del reóstato sea exactamente igual a $\mathscr{E}$, la corriente en la pila será nula. Si V_{ab} es un infinitésimo superior a $\mathscr{E}$ se producirá una corriente en la pila de derecha a izquierda y si V_{ab} es un infinitésimo inferior a $\mathscr{E}$ se producirá una corriente en la pila en sentido opuesto. Como el sentido de la corriente en la pila puede invertirse por un cambio infinitesimal de V_{ab}, el proceso puede considerarse termodinámicamente reversible. Si además, las sustancias reaccionantes de la pila se escogen apropiadamente, el sentido de la reacción química en el interior de la pila se invertirá cuando se invierta la corriente y diremos que se trata de una *pila reversible.*

* André M. Ampere, físico francés (1775-1836).
** Conde Alessandro Volta, físico italiano (1745-1827).
*** Charles A. de Coulomb, ingeniero francés (1736-1806).

La potencia $\mathscr{P}$ absorbida o suministrada por la pila es $\mathscr{P} = \mathscr{E}I$, siendo I la corriente de la pila. El trabajo en un intervalo corto de tiempo dt es

$$d'W = \mathscr{P}\,dt = \mathscr{E}I\,dt.$$

En el capítulo 2 definimos una magnitud Z cuyo cambio dZ es la cantidad de carga $I\,dt$ que fluye por un punto de la pila en el tiempo dt. Para estar de acuerdo con el convenio de signos termodinámico, escribiremos

$$d'W = -\mathscr{E}\,dZ. \tag{3-12}$$

Si Z crece, como ocurre cuando «se carga» la pila, dZ es positivo, $d'W$ es negativo y *se realiza* trabajo sobre la pila.

La unidad MKS de $\mathscr{E}$ es 1 volt (1 V) y la unidad de Z es 1 coulomb (1 C). La unidad de W es, por tanto, 1 joule (1 J).

Como ejemplo final calculemos el trabajo realizado en la variación del área de una película superficial. La figura 3-6 representa un método usual de demostración del fenómeno de tensión superficial. En un bastidor en forma de U, con un alambre deslizante, se forma una película jabonosa.

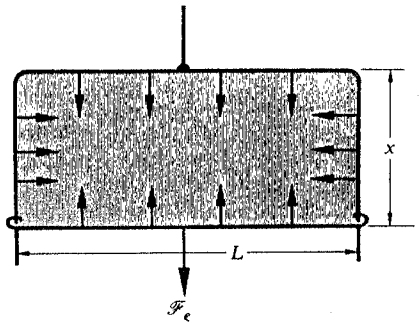


Fig. 3-6 Fuerzas de tensión superficial ejercidas en el contorno de una película delgada.

Ambas superficies de la película ejercen fuerzas hacia dentro sobre los límites de la película y el alambre se mantiene en equilibrio por la acción de una fuerza externa $\mathcal{F}_e$. La tensión superficial σ de la película se define por la fuerza ejercida hacia dentro por una de las superficies de la película, por unidad de longitud del límite. Por tanto, si L es la longitud del alambre, la fuerza total que actúa hacia arriba es $2\sigma L$ (la película tiene dos superficies), de donde resulta $\mathcal{F}_e = 2\sigma L$. Cuando el alambre se traslada hacia abajo una distancia dx, el trabajo de la fuerza $\mathcal{F}_e$ es

$$d'W = -\mathcal{F}_e\, dx = -2\sigma L\, dx,$$

en donde la intervención del signo negativo se debe a que $\mathcal{F}_e$ y dx son ambos de igual sentido. El área superficial total de la película es $A = 2Lx$, de modo que

$$dA = 2L\, dx$$

y por tanto

$$d'W = -\sigma\, dA. \tag{3–13}$$

La unidad de σ es 1 newton por metro (1 N m^{-1}) y la unidad de A es 1 metro cuadrado (1 m^2), de modo que la unidad de trabajo es 1 N m = 1 J.

3-4 EL TRABAJO DEPENDE DE LA TRAYECTORIA

Supongamos un sistema PVT que pasa de un estado de equilibrio inicial a a otro de equilibrio final b por dos procesos *reversibles* distintos, representados por las trayectorias I y II de la fig. 3-7. La expresión del trabajo W en cualquiera de los dos procesos es

$$W = \int_a^b d'W = \int_{V_a}^{V_b} P\, dV.$$

Aunque el trabajo a lo largo de cualquier trayectoria se expresa por la integral de $P\, dV$, la presión P es una función diferente de V a lo largo de las dos trayectorias y, por tanto, el trabajo es también distinto. El trabajo del proceso I corresponde al área total sombreada debajo de la trayectoria I; el trabajo del proceso II corresponde al área (más oscura) bajo la trayectoria II. Luego, al contrario que en el cambio de volumen $V_b - V_a$ entre los estados a y b que es el mismo para cualquier trayectoria que una dichos estados, el trabajo W depende del camino recorrido y no simplemente de los puntos extremos. Por tanto, como ya explicamos en la sección 2-10, la magnitud $d'W$ es una diferencial *inexacta* y el trabajo W no es una *propiedad* del sistema. El trabajo es una *función de línea* y no una *función de punto* como V y, por ello, el trabajo del proceso no puede igualarse a la diferencia entre los valores de alguna propiedad del sistema en los estados extremos del proceso. Así pues, utilizaremos el símbolo $d'W$ para destacar que el trabajo de un proceso infinitesimal es una diferencial inexacta.

Si el sistema de la fig. 3-7 pasa del estado a al b a lo largo del camino I y después vuelve del estado b al a por el camino II, el sistema realiza un proceso *cíclico*. El trabajo positivo a lo largo del camino I es mayor que el trabajo negativo a lo largo de II. El trabajo *neto* del ciclo es, por tanto, positivo, o sea, que *lo realiza* el sistema y está representado por el área comprendida dentro de la trayectoria cerrada. Si el ciclo se recorre en sentido inverso, es decir, primero de a a b por la trayectoria II y luego de b a a por I, el trabajo neto es positivo y el trabajo *se realiza* contra el sistema. En cualquier caso, la magnitud del trabajo neto W es

$$W = \oint d'W = \oint P\, dV. \tag{3–14}$$

Esto contrasta con la integral de una diferencial *exacta* a lo largo de una trayectoria cerrada que siempre es igual a cero, como vimos en la sección 2-10.

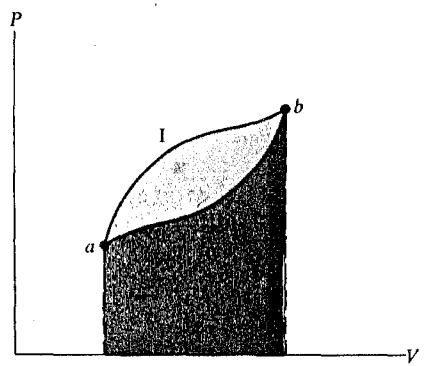


Fig. 3-7 El trabajo depende del camino recorrido.

3-5 TRABAJO DE CONFIGURACIÓN Y TRABAJO DISIPATIVO

En todos los ejemplos de las reacciones precedentes, el trabajo en un proceso reversible se expresa por el producto de una variable intensiva (P, $\mathcal{H}$, $\mathcal{E}$, σ) y la variación de una variable extensiva (V, M, Z, A). Si representamos con la letra Y la variable intensiva y con la letra X la variable extensiva co-

rrespondiente, en el caso más general, en que se presentan más de un par de variables, tenemos

$$d'W = Y_1\,dX_1 + Y_2\,dX_2 + \cdots = \sum Y\,dX, \tag{3-15}$$

en donde cada producto debe tomarse con el signo algebraico apropiado: $P\,dV$, $-\mathcal{H}\,dM$, etc. Se dice que las variables extensivas X_1, X_2, etc., determinan la *configuración* del sistema y que el trabajo $\sum Y\,dX$ es el *trabajo de configuración.*

Es posible que la configuración de un sistema pueda cambiar *sin* la realización de trabajo. En la fig. 3-8 una vasija se divide en dos partes por un diafragma. El espacio por encima del diafragma se vacía, mientras que el que está por debajo contiene un gas. Si el diafragma se perfora, el gas se expande por el espacio vacío y llena toda la vasija. El estado final sería el mismo si el diafragma estuviera constituido por un pistón muy ligero, que se dejase en libertad a partir de su posición original. El proceso se denomina *expansión libre.*

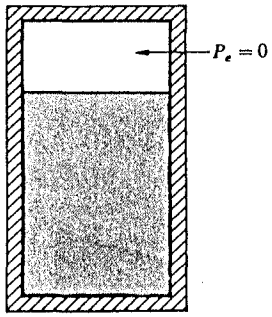


Fig. 3-8 En la expansión libre de un gas el trabajo de configuración es nulo, ya que P_e es cero.

Como en el espacio que hay por encima del diafragma hay vacío, la presión externa P_e sobre el diafragma es cero. El trabajo en una expansión libre es, por tanto,

$$W = \int P_e\,dV = 0,$$

y el trabajo es cero aunque el volumen del gas aumente.

Consideremos un sistema constituido por un fluido y un agitador, estando éste sumergido en el primero. El agitador está unido a un eje que atraviesa la pared del recinto y sobre cuyo extremo exterior se aplica un par de fuerzas. Prescindiendo del sentido de rotación del eje, el par externo

tiene siempre el mismo sentido que el desplazamiento angular del eje y el trabajo del par externo es siempre *negativo*, es decir, el trabajo *se realiza* siempre sobre el sistema compuesto por el fluido y el agitador. Este trabajo de agitación se llama de modo general *trabajo disipativo.*

Otro ejemplo común de trabajo disipativo es el trabajo necesario para mantener una corriente eléctrica I en una resistencia R. El trabajo eléctrico de magnitud $\int I^2R\,dt$ se realiza siempre sobre la resistencia, sin tener en cuenta el sentido de la corriente.

A diferencia del trabajo de configuración, el trabajo disipativo en un proceso no puede expresarse en función del cambio de alguna propiedad del sistema sobre el cual se realiza. Como veremos después, hay una íntima conexión entre trabajo disipativo y flujo de calor.

Todo proceso en el cual se realiza trabajo disipativo es necesariamente *irreversible.* Cuando el agitador gira en un fluido *se realiza* trabajo sobre el sistema, pero una pequeña variación en el par externo que hace girar al agitador, no da lugar a que el trabajo lo realice el sistema. De igual modo, una pequeña variación en la tensión terminal de la fuente que suministra la corriente a través de la resistencia, no da lugar a que el trabajo *lo realice* la resistencia.

En el caso general pueden presentarse en un proceso ambos trabajos, el de configuración y el disipativo. El trabajo *total* del proceso se define por la suma algebraica del trabajo de configuración y el trabajo disipativo. En un proceso reversible el trabajo disipativo debe ser cero. Como un proceso reversible es necesariamente cuasiestático, su especificación implica: (a) que el trabajo sea cuasiestático y (b) que el trabajo disipativo sea nulo. En un proceso reversible, pues, el trabajo total es igual al trabajo de configuración.

3-6 PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA

Existen muchos procesos que permiten que un sistema pase de un estado de equilibrio a otro y, en general, el trabajo realizado por el sistema es diferente en cada proceso. De todos los procesos posibles entre dos estados determinados, seleccionemos aquellos que sean *adiabáticos.* Es decir, que el sistema esté rodeado por un límite adiabático y su temperatura sea independiente de la que posea el medio exterior. El límite no necesita ser rígido, de modo que el sistema puede realizar o recibir trabajo de configuración. Supondremos también que el sistema puede recibir trabajo disipativo y que no hay variaciones de energía cinética y potencial en el sistema.

Aunque sólo consideraremos los procesos adiabáticos, existen muchos procesos de este tipo entre un par de estados determinados. Algunos de ellos se indican en la fig. 3-9. El sistema, inicialmente en el estado *a* realiza

primero una expansión *libre* adiabática (representada por la serie de trazos) de *a* a *c*. En este proceso no se realiza trabajo de configuración y supondremos que no hay trabajo disipativo. El sistema realiza a continuación una expansión adiabática reversible al estado *b*. En este proceso el trabajo de configuración se halla representado por el área sombreada bajo la curva *cb* y como el trabajo disipativo es nulo en todo proceso reversible, esta área sombreada representa el trabajo *total* del proceso *a-c-b*.

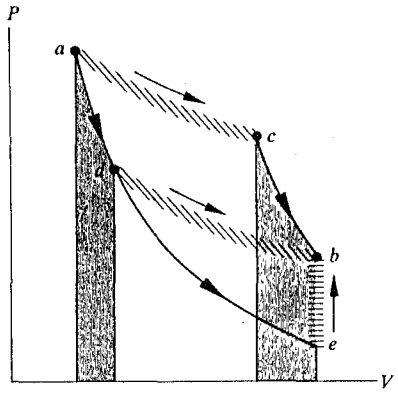


Fig. 3-9 El mismo trabajo se realiza en todos los procesos adiabáticos que tienen lugar entre el mismo par de estados de equilibrio.

En un segundo proceso, partiendo de nuevo del estado *a*, el sistema realiza primero una expansión adiabática reversible alcanzando el estado *d*, elegido de tal modo que con una expansión libre subsiguiente (de nuevo en ausencia de todo trabajo disipativo) termine en el estado *b*. El trabajo total del proceso *a-d-b* se halla entonces representado por el área sombreada bajo la curva *ad*.

Aunque los dos procesos son muy distintos, es un hecho experimental que el trabajo, representado por las dos áreas sombreadas, es el mismo en ambos casos.

En un tercer proceso posible, la expansión adiabática reversible que parte de *a* continúa más allá de *d* hasta alcanzar el punto *e* de igual configuración (en este caso el volumen) que en el estado *b*. A continuación se realiza un trabajo disipativo adiabático sobre el sistema sin cambio de configuración (por ejemplo, un agitador gira dentro del sistema) hasta que alcanza de nuevo el estado *b*. (El trabajo disipativo no se halla representado por un área en el diagrama.)

El trabajo total realizado por el sistema en el proceso *a-e-b* es igual al trabajo de configuración realizado en el proceso *a-e* representado por el área

bajo la curva *ae*, menos el trabajo disipativo realizado sobre el sistema en el proceso *e-b*. Resulta que este trabajo total es igual al de los dos procesos anteriores y el trabajo *realizado por* el sistema en la expansión reversible de *d* a *e* es igual al que *se realiza* sobre el sistema en el proceso disipativo *e-b*.

De lo expuesto no debe llegarse a la conclusión de que los experimentos análogos a los ilustrados en la fig. 3-9 han sido efectuados con gran precisión para todos los procesos adiabáticos posibles entre todos los pares posibles de estados de equilibrio. Sin embargo, toda la estructura de la termodinámica está de acuerdo con la conclusión de que cualquiera que sea la naturaleza del proceso,

el trabajo total es el mismo en todos los procesos adiabáticos que tengan lugar entre dos estados de equilibrio que tengan las mismas energías cinética y potencial.

Este enunciado constituye el *primer principio de la termodinámica.* En la sección 3-13 se tratarán aquellos procesos en los cuales las energías cinética y potencial *no* son iguales en los estados extremos.

3-7 ENERGÍA INTERNA

El trabajo total W_{ad} en cualquier proceso adiabático es igual a la suma de los trabajos $d'W_{ad}$ en cada etapa del proceso:

$$W_{ad} = \int_a^b d'W_{ad}.$$

Aunque en general la diferencial $d'W$ es inexacta y el trabajo W tiene valores diferentes para distintas trayectorias, la diferencial $d'W_{ad}$ es exacta en el sentido de que el trabajo es el mismo a lo largo de *todos los procesos adiabáticos* comprendidos entre un par determinado de estados que posean las mismas energías cinética y potencial. Por tanto, podemos definir una *propiedad* de un sistema, representada por U, tal que la diferencia entre sus valores en los estados *a* y *b* es igual al trabajo total realizado por el sistema a lo largo de *cualquier* trayectoria adiabática que una *a* con *b*. Esta propiedad se denomina *energía interna* del sistema.

El valor de la energía interna (excepto una constante arbitraria que no afecta a los valores de las *diferencias* de energía interna), depende sólo del estado del sistema y, por tanto, dU es una *diferencial exacta.* Convencionalmente, se define dU como el valor negativo del trabajo adiabático $d'W_{ad}$ que realiza el sistema o igual al trabajo adiabático realizado sobre el sistema. Así

$$dU = -d'W_{ad}.$$

Para dos estados que difieran en una cantidad finita

$$\int_{U_a}^{U_b} dU = U_b - U_a = -\int_a^b d'W_{ad} = -W_{ad},$$

o sea

$$U_a - U_b = W_{ad}. \tag{3-16}$$

Es decir, el trabajo total W_{ad} que realiza un sistema en un proceso adiabático entre dos estados a y b con iguales energías cinética y potencial es igual a la *disminución* $(U_a - U_b)$ de la energía interna del sistema. Así, un gas que se expande contra un pistón en un proceso adiabático puede realizar trabajo, aun cuando no existan variaciones en su energía cinética o potencial; el trabajo se realiza a expensas de la *energía interna* del gas.

Evidentemente la unidad de energía interna es la misma que la de trabajo y, por tanto, en el sistema MKS igual a 1 joule (1 J).

Obsérvese que no es necesario hacer hipótesis ni afirmaciones respecto a la *naturaleza* de la energía interna desde el punto de vista molecular. Más adelante veremos cómo mediante los métodos de la teoría cinética y la mecánica estadística es posible interpretar la energía interna de un sistema en función de las energías de las partículas que lo componen. Desde el punto de vista termodinámico basta conocer la *existencia* de la propiedad llamada energía interna y saber cómo se define.

En el capítulo 5 demostraremos que no todos los estados de un sistema pueden alcanzarse por procesos adiabáticos a partir de un estado determinado. Sin embargo, si el estado b no puede alcanzarse a partir del estado a por un proceso adiabático, es siempre cierto que el estado a puede alcanzarse a partir del estado b mediante un número infinito de procesos adiabáticos, en todos los cuales el trabajo W_{ad} es el mismo. El trabajo adiabático define entonces las diferencias de energía interna $U_b - U_a$.

3-8 FLUJO DE CALOR

El primer principio de la termodinámica permite definir la energía interna U de un sistema como una propiedad del mismo, cuyo cambio entre dos estados de equilibrio es igual al trabajo total negativo de cualquier proceso adiabático entre dichos estados. A continuación consideraremos procesos que tienen lugar entre un par determinado de estados de equilibrio por vía *no* adiabática. Es decir, el sistema no está térmicamente aislado del medio exterior, sino que hace contacto con él *a través* de límites no adiabáticos

con uno o más sistemas cuya temperatura difiere de la del sistema considerado. Bajo estas circunstancias decimos que existe un *flujo de calor* Q entre el sistema y el medio ambiente.

El flujo de calor Q se define cuantitativamente en función del trabajo que se realiza en el proceso del modo siguiente: El trabajo total W en un proceso *no* adiabático entre un par determinado de estados de equilibrio difiere de un proceso a otro y difiere también del trabajo W_{ad} de cualquier proceso adiabático entre el mismo par de estados. Definiremos el flujo de calor Q *dentro* del sistema en cualquier proceso, como la diferencia entre el trabajo W y el trabajo adiabático W_{ad}:

$$Q \equiv W - W_{ad}. \tag{3-17}$$

El flujo de calor dentro de un sistema, lo mismo que la variación de energía interna, se define así completamente en función del trabajo mecánico y la unidad de Q es, evidentemente, 1 joule. El procedimiento seguido aquí parece muy distinto de aquel que define la unidad de calor como el flujo de calor necesario para que 1 gramo de agua eleve su temperatura en 1 grado Celsius (la caloría gramo) o el flujo de calor necesario para que 1 libra de agua eleve su temperartura en 1 grado Fahrenheit (la unidad británica de calor o *Btu*). La ventaja del método que empleamos aquí es que la unidad de calor se define en términos absolutos y no intervienen las propiedades de la sustancia de que se trate. Volveremos a este asunto en la sección 3-10.

Según la naturaleza del proceso, el trabajo W puede ser mayor o menor que el trabajo adiabático W_{ad} y, por tanto, el signo algebraico de Q puede ser positivo o negativo. Si Q es positivo, existirá un flujo de calor *hacia* el sistema; si Q es negativo, el flujo de calor irá del sistema hacia el medio exterior. El flujo de calor puede ser positivo durante unas partes de un proceso y negativo en otras. Así, pues, Q es igual al flujo *neto* hacia el sistema.

Como los valores numéricos de temperatura se asignan de tal modo que el calor fluye por conducción *desde* una temperatura más alta *a* otra más baja, resulta que si la temperatura del medio exterior es mayor que la del sistema existirá un flujo de calor *hacia* el sistema y Q será positivo; si la temperatura del medio exterior es menor que la del sistema se producirá un flujo de calor *hacia fuera* del sistema y Q será negativo.

Un cambio *reversible* en la temperatura de un sistema, como se expuso en la sección 1-9, puede ahora describirse en función de un flujo de calor. Si la temperatura de un sistema difiere sólo infinitesimalmente de la del entorno, el sentido del flujo de calor puede invertirse por un cambio infinitesimal de la temperatura del sistema, siendo entonces *reversible*.

Si un proceso es adiabático, el trabajo W se convierte simplemente en el trabajo adiabático W_{ad} y según la ecuación (3-17), el flujo de calor Q es cero. Esto justifica la afirmación hecha en la sección 1-5, a saber, que una pared adiabática puede describirse como aquella a través de la cual no puede haber flujo de calor aunque exista diferencia de temperatura entre sus superficies extremas. Una pared adiabática es un aislador térmico ideal.

Como, por definición, el trabajo adiabático realizado por un sistema en un proceso que une el estado de equilibrio inicial a con el estado de equilibrio final b, es igual a la disminución de energía interna del sistema $U_a - U_b$, la ecuación (3-17) puede escribirse en la forma

$$U_b - U_a = Q - W. \tag{3-18}$$

La diferencia $U_b - U_a$ es el *incremento* de energía interna y la ecuación (3-18) establece que *el incremento de energía interna de un sistema en cualquier proceso en el que no existan variaciones de energía cinética y potencial, es igual al flujo de calor neto Q en el sistema, menos el trabajo total W realizado por el sistema.*

Si hubiéramos utilizado la convención de signos de la mecánica, en la cual el trabajo de una fuerza se define por F cos θ ds en lugar de $-$F cos θ ds, el signo de W se hubiera invertido y en vez de la Ec. (3-18) habríamos escrito:

$$U_b - U_a = Q + W.$$

Es decir, Q es positivo cuando hay flujo de calor *hacia* el sistema y W es positivo cuando *se realiza* trabajo sobre el sistema. El incremento de energía interna es así igual a la suma del flujo de calor *hacia* el sistema y el trabajo *realizado* sobre el sistema. Este convenio de signos parece más lógico y lo siguen algunos autores.

Si el flujo de calor y el trabajo son ambos muy pequeños, la variación de la energía interna es también muy pequeña y la ecuación (3-18) se convierte en

$$dU = d'Q - d'W. \tag{3-19}$$

La ecuación (3-18) o su forma diferencial, ecuación (3-19), se consideran comúnmente como las fórmulas analíticas del primer principio de la termodinámica (y así lo haremos en adelante), pero realmente estas ecuaciones no constituyen más que las *definiciones* de Q o $d'Q$ y no son una ley física. La verdadera importancia del primer principio reside en la afirmación de que el trabajo es el mismo en todos los procesos adiabáticos que unen dos estados de equilibrio con las mismas energías cinética y potencial.

No existe limitación sobre la naturaleza del proceso a que se refieren las ecuaciones (3-18) y (3-19); el proceso puede ser reversible o irreversible. Si *es* reversible, el único trabajo es el de configuración y (para un sistema PVT) podemos sustituir $d'W$ por $P\,dV$. Por tanto, en un proceso reversible,

$$dU = d'Q - P\,dV. \tag{3-20}$$

Más generalmente, para un sistema de cualquier naturaleza en un proceso reversible,

$$dU = d'Q - \sum Y\,dX. \tag{3-21}$$

3-9 EL FLUJO DE CALOR DEPENDE DE LA TRAYECTORIA

Las ecuaciones (3-18) y (3-19) pueden escribirse en la forma

$$Q = (U_b - U_a) + W,$$
$$d'Q = dU + d'W.$$

Para un par determinado de estados inicial y final, los valores de $(U_b - U_a)$ o de dU son los mismos para todos los procesos comprendidos entre dichos estados. Sin embargo, como hemos visto, las magnitudes W o $d'W$ son diferentes en cada proceso y, como consecuencia, los flujos caloríficos Q o $d'Q$ también son diferentes. Así, pues, $d'Q$, lo mismo que $d'W$, es una diferencial *inexacta* y Q *no es* una propiedad del sistema. El calor, como el trabajo, es una función de *línea* y no una función de *punto* y sólo tiene significado en conexión con un *proceso*. Por otra parte, el flujo neto de calor Q en un sistema durante un proceso entre los estados a y b es la suma de los valores $d'Q$ en cada etapa del proceso y, por tanto,

$$Q = \int_a^b d'Q.$$

Sin embargo, lo mismo que ocurría con el trabajo W del proceso, no podemos igualar la integral con la diferencia entre los valores de una propiedad del sistema en los estados inicial y final. Por ejemplo, supongamos que elegimos un estado de referencia y asignamos el valor Q_0 al «calor del sistema» en ese estado. El «calor» en un segundo estado sería igual al «calor» Q_0 más el flujo de calor Q que tuviera lugar en un proceso que conectara el estado de referencia con el segundo estado. Pero el flujo de calor es distinto en cada proceso distinto que tiene lugar entre los dos estados y, por tanto, es imposible asignar un valor definido al «calor» del segundo estado.

Si un proceso es cíclico, sus estados extremos coinciden; no hay cambio en la energía interna y según la ecuación (3-18), $Q = W$. En tal proceso, el flujo neto de calor Q que absorbe el sistema es igual al trabajo neto que éste realiza. Pero como el trabajo neto W no es necesariamente cero, el flujo neto de calor Q tampoco es necesariamente nulo y todo lo que podemos decir es que

$$\oint d'Q = Q.$$

Esta expresión es análoga a la correspondiente al trabajo W en un proceso cíclico y contrasta con la integral de una diferencial exacta en una trayectoria cerrada que es siempre cero.

3-10 EQUIVALENTE MECÁNICO DEL CALOR

Supongamos que sobre un sistema se realiza el trabajo disipativo W_d en un proceso adiabático a configuración constante. Este es el caso, por ejemplo, que ocurre cuando se realiza trabajo sobre un dispositivo de fricción sumergido en un fluido que se mantiene a volumen constante y está aislado térmicamente. El flujo de calor Q en el proceso es cero, el trabajo de configuración es nulo y el trabajo de disipación es el trabajo total. Por tanto, si U_a y U_b son respectivamente los valores inicial y final de la energía interna del sistema, teniendo en cuenta que el trabajo que se realiza *sobre* un sistema es negativo, podremos escribir

$$U_b - U_a = |W_d|. \tag{3-22}$$

Es decir, el incremento de energía interna del sistema es igual a la magnitud del trabajo disipativo realizado sobre el mismo.

Por otra parte, en un proceso en el cual el trabajo de configuración y el trabajo disipativo son ambos nulos, pero que existe un flujo de calor Q en el sistema, el cambio de energía interna es

$$U_b - U_a = Q. \tag{3-23}$$

Si las ecuaciones (3-22) y (3-23) se refieren al mismo par de estados extremos, el flujo de calor Q del segundo proceso es igual al trabajo disipativo del primero. Desde el punto de vista del *sistema* resulta indiferente que la energía interna aumente por la realización de trabajo disipativo o por la afluencia de un flujo de calor del medio exterior.

Estos dos procesos ilustran lo que quiere decir el enunciado común, aunque impreciso, de que en un proceso disipativo «el trabajo se convierte en calor». Todo lo que realmente podemos decir es que *la variación de energía interna de un sistema* en un proceso disipativo es la misma que si hubiera absorbido un flujo de calor Q igual, en magnitud, al trabajo disipativo.

Como otro caso especial, supongamos que el trabajo disipativo W_d se realiza sobre un sistema a configuración constante y que al mismo tiempo hay un flujo de calor Q hacia fuera del sistema igual en magnitud al trabajo disipativo W_d. La energía interna del sistema permanece constante. Este es el caso de una resistencia eléctrica que transporta una corriente y se mantiene a temperatura constante mediante una circulación de agua de refrigeración. El flujo de calor cedido por la resistencia al agua es igual en magnitud al trabajo disipativo realizado sobre la resistencia y, es costumbre decir en este caso, que «el trabajo se convierte en calor».

Durante muchos años la cantidad de calor que fluye en un sistema se expresó en calorías o en Btu; 1 caloría es la cantidad de calor necesaria para que 1 gramo de agua incremente su temperatura en 1 grado Celsius y 1 Btu (British thermal unit) es el calor necesario para que 1 libra de agua eleve su temperatura en 1 grado Fahrenheit. Mediciones cuidadosas demostraron que estas cantidades de calor variaban ligeramente con la localización particular del intervalo de un grado, por ejemplo, si se trataba de 0°C a 1°C o de 50°C a 51°C. Para evitar confusiones se definió la *caloría a 15 grados*, como la cantidad de calor que produce en 1 gramo de agua la elevación de temperatura de 14,5°C a 15,5°C.

Si el mismo incremento de temperatura se produce mediante la realización de trabajo disipativo, las mejores medidas experimentales encuentran que para ello se necesitan 4,1858 joule, valor que se ha denominado *equivalente mecánico del calor*. Podemos pues escribir,

$$1 \text{ caloría a } 15 \text{ grados} = 4{,}1858 \text{ joule}. \tag{3-24}$$

Esta correspondencia entre joule y caloría a 15 grados está sujeta necesariamente al error experimental. Por esta razón y también para no fundamentar la definición de caloría en las propiedades de una sustancia particular (es decir, el agua), una comisión internacional ha acordado *definir* la «nueva caloría» basada en la Tabla Internacional del vapor (la caloría IT) por la ecuación

$$1 \text{ caloría IT} = \tfrac{1}{860} \text{ watt-hora} = \tfrac{3600}{860} \text{ joule (exactamente)}.$$

Luego, con cinco cifras significativas,

$$1 \text{ caloría IT} = 4{,}1860 \text{ joule}. \tag{3-25}$$

El valor aparentemente arbitrario de 860 se tomó para que la caloría IT concordase al máximo posible con el valor experimental de la caloría a 15 grados.

Como las relaciones entre el joule y el pie-libra, entre el gramo y la libra-masa y entre los grados Celsius y Fahrenheit, son también convencionales, provenientes de definiciones no sujetas a errores experimentales, la unidad británica de calor Btu se puede definir también exactamente en función del joule. Con cinco cifras significativas,

$$1 \text{ Btu} = 778{,}28 \text{ pies-libra.} \tag{3-26}$$

Esta definición de caloría y Btu como múltiplos exactos del joule, hace que resulten anticuadas y ahora, en física experimental ordinaria, las cantidades de calor se expresan simplemente en joule. Sin embargo, la caloría y el Btu están tan profundamente difundidos en las obras científicas y técnicas, que probablemente pasarán muchos años antes de que desaparezcan del todo.

Durante muchos años se creyó que el calor era una sustancia contenida en los materiales. La primera evidencia concluyente de que no era así fue encontrada por el Conde Rumford*, al observar el incremento de temperatura de las virutas producidas al tornear los cañones. Llegó a la conclusión de que el flujo de calor en las virutas provenía del trabajo de tornear. Las primeras mediciones precisas del equivalente mecánico del calor fueron realizadas por Joule, que midió el trabajo disipativo mecánico realizado sobre un agitador de paletas sumergido en un tanque de agua y calculó a partir de la masa conocida del agua y de su incremento de temperatura, la cantidad de calor que tendría que fluir del agua para producir la misma variación de energía interna. Los experimentos se realizaron en el período de 1840 a 1878 y aunque Joule expresó sus resultados en unidades inglesas, son equivalentes al valor notablemente preciso de

$$1 \text{ caloría} = 4{,}19 \text{ joule.}$$

(La unidad energética 1 joule no fue introducida con su nombre hasta después de la muerte de Joule y la caloría normalizada a 15 grados no se había definido todavía en aquella época.)

Sin embargo, la verdadera importancia del trabajo de Joule fue superior a la simple determinación del equivalente mecánico del calor. Por medio de experimentos semejantes a los citados y otros de naturaleza similar, Joule demostró de modo concluyente que existía en realidad una proporcionalidad directa entre «trabajo» y «calor» y con ello contribuyó a disipar la falsa creencia, corriente en aquel tiempo, de que el «calor» era un fluido invisible y sin peso, llamado «calórico». Puede decirse que Joule no sólo determinó el valor del equivalente mecánico del calor, sino que proporcionó la prueba experimental de la existencia de dicha magnitud.

* Benjamin Thompson, Conde Rumford, físico americano (1753-1814).

3-11 CAPACIDAD CALORÍFICA

En tanto no se producen cambios de fase en un proceso, excepto en ciertos casos especiales, la temperatura de un sistema varía cuando el sistema recibe un flujo de calor. La *capacidad calorífica media* $\overline{C}$ de un sistema en un determinado proceso se define por la relación del flujo de calor Q que entra en el sistema y el correspondiente aumento de temperatura, ΔT:

$$\overline{C} = \frac{Q}{\Delta T}. \tag{3-27}$$

El término «capacidad» no es muy apropiado, pues parece indicar que el sistema posee una «capacidad» definida para almacenar cierta cantidad de calor (y no más), como la capacidad de un cubo de agua. Un término mejor, siguiendo la notación de la electricidad, hubiera sido «capacitancia térmica» o «capacitancia calorífica».

La capacidad calorífica *verdadera* a cualquier temperatura se define como el límite de $\overline{C}$ cuando ΔT tiende a cero:

$$C = \lim_{\Delta T \to 0} \frac{Q}{\Delta T} = \frac{d'Q}{dT}. \tag{3-28}$$

La unidad MKS de C es 1 joule por kelvin (1 J K^{-1}).

Téngase presente que la relación $d'Q/dT$ *no puede* interpretarse como la *derivada* de Q respecto a T, pues Q no es una propiedad del sistema y no es una función de T. La notación $d'Q$ simplemente representa un «pequeño flujo de calor» y dT es el cambio correspondiente de temperatura.

Un proceso no está *completamente* definido por la diferencia de temperatura entre sus estados extremos y para un cambio determinado de temperatura dT, el flujo de calor $d'Q$ puede ser positivo, negativo o nulo, según la naturaleza del proceso. Por tanto, la capacidad calorífica de un sistema depende, tanto de la naturaleza del sistema, como del proceso particular que el sistema experimenta y, para un sistema determinado, puede tomar cualquier valor entre $-\infty$ y $+\infty$.

La capacidad calorífica en un proceso durante el cual el sistema se somete a una presión hidrostática externa constante, se denomina *capacidad calorífica a presión constante* y se representa por C_P. El valor de C_P para un sistema determinado, depende de la presión y de la temperatura. Si el sistema se mantiene a volumen constante en tanto se le suministra calor, la capacidad calorífica correspondiente se denomina *capacidad calorífica a volumen constante* y se representa por C_V. Debido a las grandes tensiones que se producen cuando se calienta un sólido o un líquido privado de expansión, las determinaciones experimentales de C_V en sólidos y líquidos son difíciles y por ello se mide generalmente la magnitud C_P. Como veremos más ade-

lante, conocido C_P, puede calcularse la capacidad calorífica para cualquier otro proceso si además conocemos la ecuación de estado del sistema.

Para medir experimentalmente la capacidad calorífica de un sistema, debe medirse el calor $d'Q$ que fluye en un proceso hacia el sistema y el cambio correspondiente de temperatura dT. El método más preciso de medir el flujo calorífico consiste en introducir una resistencia eléctrica en el sistema o rodearlo por ella y medir el trabajo eléctrico disipativo $d'W = \int I^2R\, dT$ en la resistencia. Como ya vimos, si el estado de la resistencia no cambia, el flujo de calor $d'Q$ que parte de la resistencia hacia el sistema es igual en magnitud al trabajo eléctrico $d'W$. En tal experimento la temperatura de la resistencia crece junto con la del sistema, de modo que su energía interna no permanece constante y el calor que fluye hacia el sistema no es exactamente igual al trabajo eléctrico. Sin embargo, la discrepancia puede hacerse muy pequeña o aplicarle una corrección. También debe hacerse una corrección por el flujo de calor entre el sistema y el medio exterior.

El concepto de capacidad calorífica se aplica a un *sistema* determinado. El *calor específico* o capacidad calorífica por *unidad de masa* o *por mol*, es característico de la *sustancia* que constituye el sistema y se representa por c_P o c_v. La unidad MKS de calor específico es 1 joule por kelvin por kilogramo (1 J kg^{-1} K^{-1}) o 1 joule por kelvin por kilomol (1 J $kilomol^{-1}$ K^{-1}).

La fig. 3-10 muestra la variación con la temperatura de los calores específicos molares c_P y c_v del cobre, a la presión constante de 1 atmósfera. A temperaturas bajas los dos son aproximadamente iguales y en las proximidades del cero absoluto ambos decrecen rápidamente a cero. (Compárese con el gráfico de la fig. 2-16.) Este comportamiento es característico de la mayor parte de las sustancias sólidas, aunque la temperatura a la cual se produce la caída brusca, varía ampliamente de una sustancia a otra. A temperaturas altas c_P continúa aumentando, mientras que c_v se mantiene casi constante y aproximadamente igual a 25×10^3 J $kilomol^{-1}$ K^{-1}. Se encuentra este mismo valor de c_v para muchos sólidos a altas temperaturas, y se denomina valor de *Dulong* y Petit*** (que fueron los primeros en descubrir este hecho).

Aunque parece existir poca conexión entre la capacidad calorífica de los sólidos y las propiedades de los gases a bajas presiones, debe observarse que la constante R de los gases es igual a $8{,}31 \times 10^3$ J $kilomol^{-1}$ K^{-1} y 25×10^3 J $kilomol^{-1}$ K^{-1} es casi exactamente el triple de esta cantidad; es decir, el calor específico a volumen constante es casi igual a $3R$ a elevadas temperaturas. Demostraremos en la sección 9-8 que, teóricamente, se puede esperar para c_v en los sólidos a altas temperaturas un valor igual a $3R$.

* Pierre L. Dulong, químico francés (1785-1838).
** Alexis T. Petit, físico francés (1791-1820).

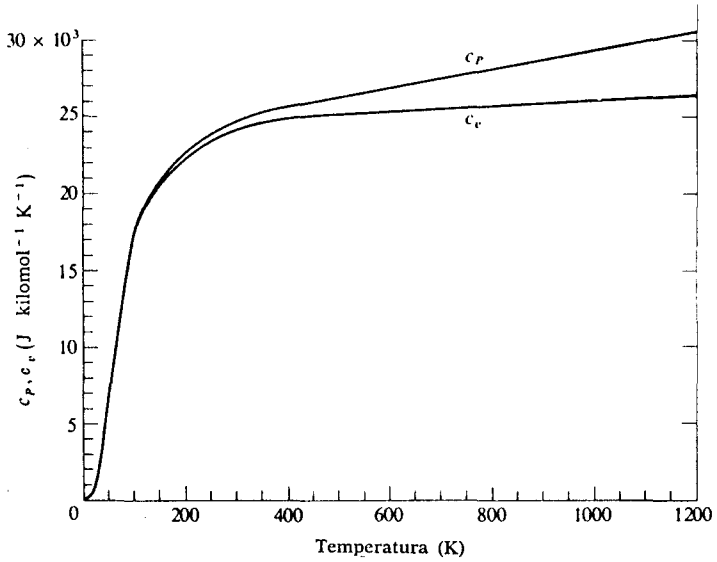


Fig. 3-10 Gráfica de c_v y c_P para el cobre en función de la temperatura a la presión constante de 1 atm.

La fig. 3-11 muestra la variación con la presión de c_P y c_v del mercurio a temperatura constante. La variación con la presión es relativamente mucho menor que la variación con la temperatura.

En la tabla 9-1 se dan algunos valores de c_P y c_v para gases, correspondientes a temperaturas próximas al ambiente, expresados también en función

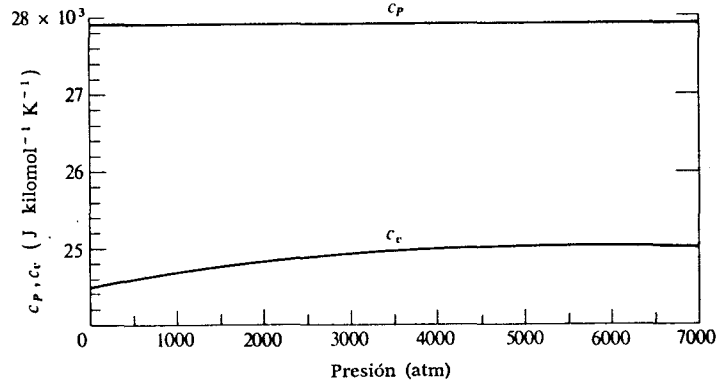


Fig. 3-11 Gráfica de c_v y c_P para el mercurio en función de la presión a la temperatura constante de 0°C.

de R. Se observa que para gases monoatómicos, $c_P/R \approx 5/2 = 2{,}50$, $c_v/R \approx 3/2 = 1{,}50$ y para los gases diatómicos, $c_P/R \approx 7/2 = 3{,}50$, $c_v/R \approx 5/2 = 2{,}50$.

La cantidad total de calor que fluye en un sistema en cualquier proceso viene dado por

$$Q = \int d'Q = \int_{T_1}^{T_2} C\,dT = n\int_{T_1}^{T_2} c\,dT, \tag{3-29}$$

en donde C es la capacidad calorífica apropiada al proceso y c es el correspondiente valor molal. Dentro de un intervalo de temperaturas en el cual C puede considerarse constante,

$$Q = C(T_2 - T_1) = nc(T_2 - T_1). \tag{3-30}$$

Cuanto mayor es la capacidad calorífica del sistema, menor es la variación de temperatura para un flujo determinado y en realidad, haciendo la capacidad calorífica suficientemente grande, la variación de temperatura puede hacerse tan pequeña como se desee. Un sistema cuya capacidad calorífica es muy grande, se denomina *fuente térmica*, caracterizada por el hecho de que se le puede enviar o quitar cualquier cantidad de calor sin que se produzca en él una variación apreciable de temperatura. Cualquier proceso reversible efectuado por un sistema en contacto con una fuente térmica es isotérmico.

En sistemas distintos de los PVT pueden definirse capacidades caloríficas análogas a C_P y C_V. Así, en un proceso en el que la intensidad $\mathcal{H}$ del campo magnético es constante, un sistema magnético posee una capacidad calorífica $C_{\mathcal{H}}$. Si el momento magnético M es constante, la correspondiente capacidad calorífica es C_M. Para un polímero o para un alambre tenso, las capacidades caloríficas deben considerarse a tensión constante $C_{\mathcal{F}}$ y a longitud constante C_L.

3-12 CALORES DE TRANSFORMACIÓN. ENTALPÍA

En la sección 2-5 se describieron los cambios de fase de una sustancia pura, pero no se hizo ninguna referencia al trabajo o calor que acompañan a esos cambios. Ahora los estudiaremos.

Consideremos una porción de un proceso isotérmico en la región sólido-líquido, en la líquido-vapor o en la sólido-vapor y hagamos que la transformación se realice en el sentido en que una masa m se transforma de sólido a líquido, de líquido a vapor o de sólido a vapor. El sistema, entonces, absorbe calor y el *calor latente de transformación* l se define como la razón del calor absorbido a la masa m que experimenta el cambio de fase.

(Podemos también definir el calor latente molar de transformación como la razón del calor absorbido al número de moles n que se transforman.) La unidad del calor de transformación es 1 J kg^{-1} o 1 J kilomol^{-1}.

Los cambios de fase están siempre asociados con cambios de volumen, de modo que en un cambio de fase siempre el sistema entrega o recibe trabajo (excepto en el punto crítico, en que el volumen específico del líquido y del vapor son iguales). Si el cambio se produce a temperatura constante, la presión es también constante y el trabajo específico que realiza el sistema es, por lo tanto,

$$w = P(v_2 - v_1),$$

donde v_2 y v_1 son los volúmenes específicos final e inicial. Entonces, por el primer principio, la variación de energía específica es

$$u_2 - u_1 = l - P(v_2 - v_1).$$

Esta ecuación puede escribirse en la forma

$$l = (u_2 + Pv_2) - (u_1 + Pv_1).$$

La suma $(u + Pv)$ se presenta frecuentemente en termodinámica. Como u, P y v son todas propiedades de un sistema, la suma será también una propiedad del sistema* y se denomina *entalpía* específica, designándose con la letra h:

$$h = u + Pv, \tag{3-31}$$

La unidad de h es también 1 joule por kilogramo o 1 joule por kilomol.

Por consiguiente,

$$l = h_2 - h_1. \tag{3-32}$$

El calor de transformación en cualquier cambio de fase es, por lo tanto, igual a la diferencia entre las entalpías del sistema en las dos fases. Veremos más adelante que esto es un caso particular de la propiedad general de la entalpía de que en cualquier proceso isobárico reversible el calor absorbido es igual a la variación de entalpía.

Usaremos la notación l_{12}, l_{23}, l_{13} para representar los calores de transformación de sólido a líquido, líquido a vapor y sólido a vapor, que se llaman

* N. del T. De esta afirmación, que es siempre válida, no debe deducirse la opuesta. Así: Si la suma de dos o más términos es una propiedad del sistema, cada sumando no siempre lo es (como ocurre en $Q - W = \Delta U$, ec. 3-18).

respectivamente calores de *fusión, vaporización* y *sublimación.* Las propiedades particulares de las fases sólida, líquida y vapor se distinguen por una, dos o tres primas respectivamente. El orden para el número de primas sigue el de las fases de una sustancia a medida que se incrementa la temperatura.

Como ejemplo, consideremos el cambio de fase de agua líquida a vapor de agua a una temperatura de 100°C. El calor de vaporización a esta temperatura es

$$l_{23} = h''' - h'' = 22{,}6 \times 10^5 \text{ J kg}^{-1}.$$

La presión de vapor P a esta temperatura es 1 atm o $1{,}01 \times 10^5$ N m^{-2} y los volúmenes específicos de vapor y de líquido son $v''' = 1{,}8$ m^3 kg^{-1} y $v'' = 10^{-3}$ m^3 kg^{-1}. El trabajo en el cambio de fase es

$$w = P(v''' - v'') = 1{,}7 \times 10^5 \text{ J kg}^{-1}.$$

y el cambio en energía interna específica

$$u''' - u'' = l_{23} - w = 20{,}9 \times 10^5 \text{ J kg}^{-1}.$$

Es decir, aproximadamente un 92 % del calor de transformación se debe al incremento de energía interna y un 8 % al trabajo sobre la atmósfera que debe hacer el vapor para «abrirse espacio» en ella.

La fig. 3-12 es un gráfico del calor de vaporización del agua en función de la temperatura. Como vemos, disminuye con la temperatura creciente y

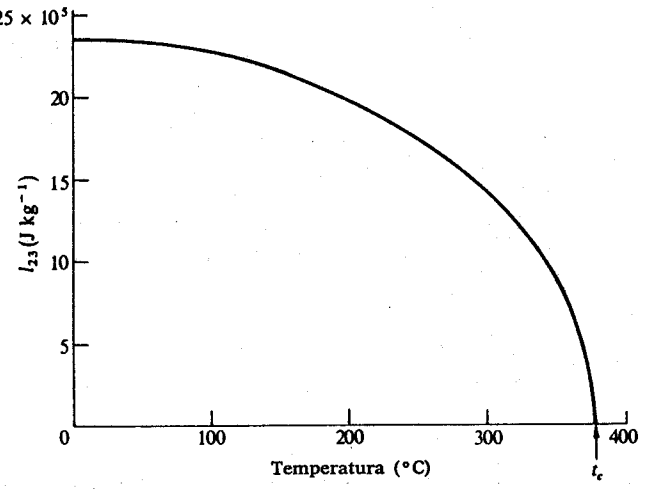


Fig. 3-12 Calor latente de vaporización del agua en función de la temperatura. El calor latente se hace cero a la temperatura crítica $t_c = 374$°C.

se hace cero a la temperatura crítica, para la cual las propiedades del líquido y del vapor resultan idénticas.

Como la entalpía h es una función de estado, su valor depende sólo del estado del sistema. Si un sistema realiza un proceso cíclico las entalpías inicial y final son iguales y el cambio neto del proceso es cero. Esto hace posible deducir una relación simple entre los tres calores de transformación en el punto triple.

Consideremos un proceso cíclico realizado alrededor del punto triple suficientemente próximo a él para que durante las transiciones de fase sólo tengan lugar cambios de entalpía. Supongamos que la sustancia, inicialmente en fase sólida se transforma primero a la fase vapor, después a la fase líquida y finalmente vuelve a su estado inicial en la fase sólida (véase fig. 2-10). En el primer proceso hay un flujo de calor hacia el sistema y la entalpía específica se incrementa en $\Delta h_1 = l_{13}$. En el segundo y tercer procesos existe un flujo de calor que sale del sistema y los correspondientes cambios de entalpía son $\Delta h_2 = -l_{23}$ y $\Delta h_3 = -l_{12}$. Por tanto, como

$$\Delta h_1 + \Delta h_2 + \Delta h_3 = 0,$$

resulta

$$l_{13} - l_{23} - l_{12} = 0,$$

o sea,

$$l_{13} = l_{23} + l_{12}. \tag{3-33}$$

Es decir, el calor de sublimación en el punto triple es igual a la suma del calor de vaporización y del calor de fusión.

3-13 FORMA GENERAL DEL PRIMER PRINCIPIO

Hasta ahora hemos considerado sólo procesos en los cuales las energías cinética y potencial de un sistema permanecían constantes. Ahora vamos a prescindir de esta restricción. En mecánica el *teorema de las fuerzas vivas* establece que el incremento de energía cinética ΔE_c de un sistema es igual al trabajo W realizado sobre el sistema. Con el convenio de signos de la termodinámica, según el cual el trabajo que *realiza* un sistema es positivo, tenemos

$$\Delta E_c = -W.$$

Mas generalmente, la *energía interna* de un sistema, al igual que su energía cinética, puede cambiar en un proceso y puede hacerlo como resultado de un flujo de calor hacia el sistema, así como por la realización de trabajo. Entonces, en general,

$$\Delta U + \Delta E_c = Q - W.$$

Si sobre el sistema actúan fuerzas conservativas, el sistema posee energía potencial y el trabajo de las fuerzas conservativas (en el convenio de signos termodinámico) es igual a la variación de energía potencial ΔE_p. Definamos una magnitud W^* como el trabajo total W menos el trabajo W_c de las fuerzas conservativas:

$$W^* = W - W_c \quad \text{o} \quad W = W^* + W_c.$$

Por tanto,

$$\Delta U + \Delta E_c = Q - W^* - W_c.$$

Sustituyamos ahora el término «trabajo» W_c por el cambio de energía potencial ΔE_p y pasemos este término al primer miembro («miembro energético») de la ecuación. Así resulta

$$\Delta U + \Delta E_c + \Delta E_p = Q - W^*.$$

Si definimos la energía *total* E del sistema como la suma de la energía interna, la energía cinética y la energía potencial:

$$E = U + E_c + E_p.$$

Por tanto,

$$\Delta E = \Delta U + \Delta E_c + \Delta E_p;$$

y finalmente, si E_b y E_a representan los valores final e inicial de la energía total en un proceso,

$$\Delta E = E_b - E_a = Q - W^*. \tag{3-34}$$

Si el flujo de calor y el trabajo son ambos pequeños,

$$dE = d'Q - d'W^*. \tag{3-35}$$

Si las energías cinética y potencial son constantes, $\Delta E = \Delta U$ y $W^* = W$, de modo que las ecuaciones (3-34) y (3-35) se reducen a

$$U_b - U_a = Q - W,$$
$$dU = d'Q - d'W.$$

Las ecuaciones (3-34) y (3-35) se conocen frecuentemente como formas generales del primer principio de la termodinámica, pero se describen mejor como generalizaciones del teorema de las fuerzas vivas de la mecánica. Es decir, los principios de la termodinámica generalizan este teorema incluyendo la energía interna U de un sistema, así como sus energías cinética y potencial e incluyendo además el calor Q que fluye en el sistema y el trabajo W^*. De este modo, el cambio de la energía total ΔE de un sistema es igual al flujo neto de calor Q en el sistema, menos el trabajo W^* realizado por el sistema, excluido el trabajo de cualquiera de las fuerzas conservativas.

Si un sistema se halla completamente aislado, es decir, si está encerrado por un límite rígido adiabático y sobre él actúan sólo fuerzas conservativas, el calor Q y el trabajo W^* son ambos nulos. Entonces $\Delta E = 0$ y la energía total del sistema permanece constante. Esta es la forma generalizada del principio de *conservación de la energía:* **la energía total de un sistema aislado es constante.** En el caso especial en que las energías cinética y potencial sean constantes, como ocurre en un sistema en reposo en el laboratorio, la energía interna U es constante.

Como las ecuaciones (3-34) y (3-35) no se aplican a un sistema aislado, no deben considerarse como ecuaciones que expresan el principio de conservación de la energía.

3-14 ECUACIÓN ENERGÉTICA DEL FLUJO ESTACIONARIO

Como una primera ilustración de aplicación de la forma general del primer principio, consideramos el aparato que se indica esquemáticamente en la fig. 3-13. El rectángulo grande representa un dispositivo a través del cual hay un flujo de fluido. No se establecen restricciones sobre la naturaleza del dispositivo. Supondremos sólo la existencia de un «estado estacionario», es decir, el estado del fluido en cualquier punto no cambia con el tiempo. El fluido entra a una altura z_1, con una velocidad $\mathscr{V}_1$ y una presión P_1 y sale a la altura z_2, con una velocidad $\mathscr{V}_2$ y una presión P_2. Durante el tiempo en el cual una masa m pasa a través del dispositivo hay un flujo de calor Q en el fluido y se realiza el trabajo mecánico W_e (el llamado *trabajo al eje*) por el fluido.

Imaginemos que en un cierto instante se introducen émbolos en los tubos por los cuales entra y sale el fluido y que estos se mueven a lo largo de los tubos con las velocidades $\mathscr{V}_1$ y $\mathscr{V}_2$. Las distancias recorridas por los émbolos durante un intervalo de tiempo en el cual la masa m entra y sale del dispositivo son respectivamente x_1 y x_2. Las flechas $\mathscr{F}_1$ y $\mathscr{F}_2$ representan las fuerzas ejercidas sobre los émbolos por el fluido adyacente.

El trabajo realizado por las fuerzas $\mathscr{F}_1$ y $\mathscr{F}_2$ es

$$\mathscr{F}_2 x_2 - \mathscr{F}_1 x_1 = P_2 A_2 x_2 - P_1 A_1 x_1 = P_2 V_2 - P_1 V_1,$$

en donde V_1 y V_2 son respectivamente los volúmenes ocupados por la masa m al entrar y al salir.

La fuerza gravitatoria que actúa sobre la masa m es mg, en donde g es la aceleración local de la gravedad y el trabajo de esta fuerza cuando una masa m pasa de la altura z_1 a la altura z_2 es

$$W_c = mg(z_2 - z_1).$$

El trabajo total W, incluyendo el trabajo al eje, es

$$W = W_{e1} + P_2V_2 - P_1V_1 + mg(z_2 - z_1).$$

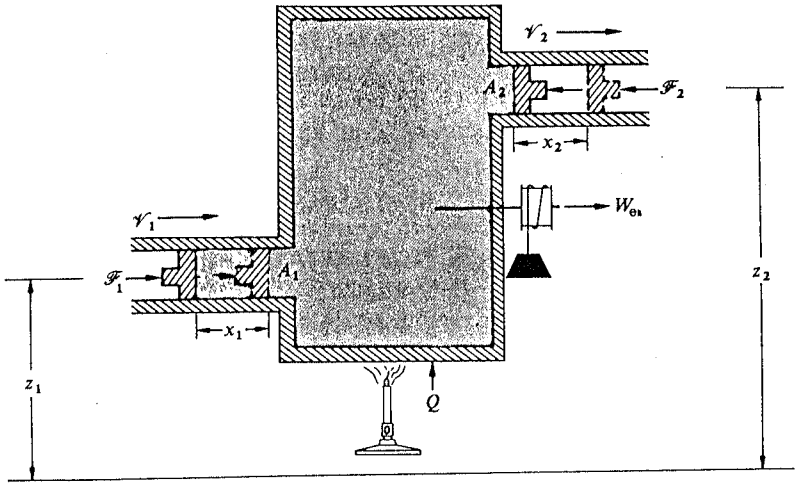


Fig. 3-13 Proceso de flujo estacionario.

El trabajo W^* o trabajo total menos trabajo W_c de la fuerza gravitatoria conservativa, es

$$W^* = W_e + P_2V_2 - P_1V_1.$$

El aumento de energía interna de la masa m es

$$\Delta U = m(u_2 - u_1),$$

en donde u_1 y u_2 son las respectivas energías internas específicas.

El aumento de energía cinética es

$$\Delta E_c = \tfrac{1}{2}m(\mathscr{V}_2^2 - \mathscr{V}_1^2),$$

y el de energía potencial

$$\Delta E_p = mg(z_2 - z_1) = W_e.$$

De la ecuación (3-34) resulta

$$m(u_2 - u_1) + \tfrac{1}{2}m(\mathscr{V}_2^2 - \mathscr{V}_1^2) + mg(z_2 - z_1) = Q - W_e - P_2V_2 + P_1V_1. \quad (3\text{-}36)$$

Sean v_1 y v_2 los volúmenes específicos del fluido a la entrada y a la salida y llamemos q y w_e el flujo de calor y el trabajo al eje por unidad de masa. Por tanto,

$$V_2 = mv_2, \quad V_1 = mv_1, \quad Q = mq, \quad W_e = mw_e.$$

Una vez introducidas estas expresiones en la ecuación (3-36), eliminando m y ordenando términos, resulta

$$(u_2 + Pv_2 + \tfrac{1}{2}\mathscr{V}_2^2 + gz_2) - (u_1 + Pv_1 + \tfrac{1}{2}\mathscr{V}_1^2 + gz_1) = q - w_e.$$

Sustituyendo $u + Pv$ por la entalpía específica h, ecuación (3-36), resulta

$$(h_2 + \tfrac{1}{2}\mathscr{V}_2^2 + gz_2) - (h_1 + \tfrac{1}{2}\mathscr{V}_1^2 + gz_1) = q - w_e. \quad (3\text{-}37)$$

Esta es la *ecuación energética del flujo estacionario.* A continuación la aplicaremos a algunos casos especiales.

Aplicación a la turbina. La temperatura en una turbina de vapor es más alta que la del medio ambiente, pero la circulación de fluido es, en general, tan rápida que solamente se pierde una cantidad pequeña de calor por cada unidad de masa de vapor. El trabajo al eje, por supuesto, no es nulo en este dispositivo, pero las diferencias de altura a la entrada y salida pueden generalmente despreciarse. Con estas aproximaciones la ecuación (3-37) se convierte en

$$-w_e = (h_2 - h_1) + \tfrac{1}{2}(\mathscr{V}_2^2 - \mathscr{V}_1^2). \quad (3\text{-}38)$$

El trabajo al eje, obtenido de la turbina, por unidad de masa del vapor, depende, por lo tanto, de la diferencia de entalpía a la entrada y la salida, y de la diferencia entre los cuadrados de las velocidades del vapor a la entrada y a la salida de la turbina.



Fig. 3-14 Flujo a través de una tobera.

Circulación a través de una tobera. El vapor que entra en una turbina viene de una caldera en la cual su velocidad es pequeña y antes de penetrar en los

álabes de la turbina se le da una velocidad alta haciéndolo circular a través de una tobera. La fig. 3-14 muestra una tobera en la que el vapor entra a velocidad $\mathscr{V}_1$ y sale a velocidad $\mathscr{V}_2$. El trabajo al eje es nulo, el flujo de calor es tan pequeño que puede considerarse despreciable y las diferencias de altura son pequeñas. Por lo tanto, para una tobera

$$\mathscr{V}_2^2 = \mathscr{V}_1^2 + 2(h_1 - h_2). \tag{3-39}$$

Ecuación de Bernoulli*. Consideremos la circulación de un fluido incompresible a través de un tubo de sección recta y altura variables. No se realiza trabajo y supondremos que la circulación es adiabática y sin rozamiento. Por tanto,

$$h_1 + \tfrac{1}{2}\mathscr{V}_1^2 + gz_1 = h_2 + \tfrac{1}{2}\mathscr{V}_2^2 + gz_2 = \text{const.}$$

o escribiendo la expresión de la entalpía,

$$u + Pv + \tfrac{1}{2}\mathscr{V}^2 + gz = \text{const.}$$

La variación de energía interna de un sistema en un proceso es igual al flujo de calor que entra en el sistema menos la suma del trabajo de configuración y del trabajo disipativo. Para un cuerpo rígido o un fluido incompresible, el trabajo de configuración es necesariamente cero, ya que el volumen es constante. Si el trabajo disipativo y el flujo de calor son ambos nulos, como ocurre en este caso, la energía interna es constante. Por tanto,

$$Pv + \tfrac{1}{2}\mathscr{V}^2 + gz = \text{const.}$$

y reemplazando v por $1/\rho$, en donde ρ es la densidad, resulta

$$P + \tfrac{1}{2}\rho\mathscr{V}^2 + \rho gz = \text{const.} \tag{3-40}$$

Esta es la ecuación de Bernoulli, válida para el flujo estacionario de un fluido incompresible y sin rozamiento.

PROBLEMAS

3-1 Calcular el trabajo realizado contra la presión atmosférica cuando 10 kg de agua se convierten en vapor ocupando un volumen de 16,7 m³.

3-2 Se hace entrar vapor de agua al cilindro de una máquina de vapor a una presión constante de 30 atm. La carrera es de 0,5 m y el diámetro del cilindro es 0,4 m. ¿Qué trabajo en joule realiza el vapor en cada embolada?

* Daniel Bernoulli, matemático suizo (1700-1782).

3-3 Un gas ideal originalmente a una temperatura T_1 y presión P_1 se comprime reversiblemente contra un pistón hasta un volumen igual a la mitad de su volumen original. La temperatura del gas varía durante la compresión, de modo que en cada instante se satisface la relación $P = AV$, siendo A una constante. (a) Trazar un diagrama del proceso en el plano P-V. (b) Determinar el trabajo realizado sobre el gas en función de n, R y T_1.

3-4 Calcular el trabajo realizado en la expansión del aire situado en la parte izquierda del tubo en U del problema 2-4. Suponer que el proceso es reversible e isotérmico.

3-5 Calcular el trabajo del gas que se expande en el lado izquierdo del tubo en U del problema 2-4. La transformación es reversible e isotérmica. Explicar por qué el trabajo no es sólo el que se requiere para elevar el centro de gravedad del mercurio.

3-6 Un gas ideal y un bloque de cobre tienen volúmenes iguales de 0,5 m³ a 300 K y presión atmosférica. La presión de ambos se incrementa reversible e isotérmicamente a 5 atm. (a) Explicar con ayuda de un diagrama P-V por qué el trabajo no es el mismo en los dos procesos. (b) ¿En qué proceso el trabajo realizado es mayor? (c) Determinar el trabajo realizado en cada caso, sabiendo que la compresibilidad del cobre es $0{,}7 \times 10^{-6}$ atm^{-1}. (d) Calcular en cada caso el cambio de volumen.

3-7 (a) Deducir la expresión general del trabajo que realiza un kilomol de un gas de van der Waals cuando se expande reversiblemente y a temperatura constante T desde el volumen específico v_1 al volumen específico v_2. (b) Con las constantes de la tabla 2-1, hallar el trabajo que realizan 2 kilomoles de vapor de agua cuando se expanden desde un volumen de 30 m³ hasta 60 m³ a 100°C de temperatura. (c) Calcular el trabajo que realiza un gas ideal en la misma expansión.

3-8 (a) Demostrar que el trabajo realizado en un proceso arbitrario sobre un gas puede expresarse en la forma

$$d'W = PV\beta\, dT - PV\kappa\, dP.$$

(b) Determinar el trabajo de un gas ideal en el proceso arbitrario.

3-9 (a) Deducir una ecuación semejante a la del problema 3-8 para el trabajo $d'W$ realizado cuando la temperatura de un alambre tenso cambia en dT y la tensión cambia en $d\mathscr{T}$. (b) Determinar la expresión del trabajo en el caso de que varíe la temperatura y la tensión permanezca constante. ¿Cuál es el signo algebraico de W si crece la temperatura? (c) Determinar la expresión del trabajo en el caso de que la tensión cambie isotérmicamente. ¿Cuál es el signo algebraico de W si la tensión decrece?

3-10 (a) Deducir una ecuación semejante a la del problema 3-8 para el trabajo $d'W$ realizado cuando la temperatura de una sal paramagnética cambia en dT y la intensidad del campo magnético aplicado se modifica en $d\mathscr{H}$. (b) Determinar la expresión del trabajo en el caso de que la temperatura varía, pero el campo magnético permanece constante. ¿Cuál es el signo algebraico de W al crecer la temperatura? ¿Qué es lo que realiza trabajo en este proceso? (c) Determinar la expre-

sión del trabajo para el caso en que la intensidad del campo magnético crece isotérmicamente. ¿Cuál es el signo algebraico de W si la intensidad decrece?

3-11 Calcular el trabajo necesario para duplicar reversible e isotérmicamente la imanación de una barra paramagnética delgada y cilíndrica que llena el volumen V de un solenoide cilíndrico coaxial de N vueltas sin resistencia. Suponer que la intensidad magnética es uniforme dentro del solenoide y despreciar los efectos de los extremos. ¿Cómo se modifica el problema si se considera la resistencia de la bobina?

3-12 Demostrar que $d'W = -EdP$, calculando el trabajo necesario para cargar un condensador de placas paralelas que contiene un dieléctrico.

3-13 Calcular el trabajo necesario para incrementar lentamente el volumen de un globo esférico de caucho en un 20 %. El radio inicial del globo es de 20 cm y la tensión superficial de una lámina delgada de caucho se puede considerar igual a 3×10^4 N m^{-1}.

3-14 Un volumen de 10 m^3 contiene 8 kg de oxígeno a temperatura de 300 K. Determinar el trabajo necesario para disminuir el volumen a 5 m^3: (a) a presión constante y (b) a temperatura constante. (c) ¿Cuál es la temperatura al final del proceso en (a)? (d) ¿Cuál es la presión al final del proceso en (b)? (e) Indicar ambos procesos en el plano P-V.

3-15 En un diagrama P-V y partiendo de un estado inicial P_0V_0 representar una expansión adiabática a $2V_0$, una expansión isotérmica a $2V_0$ y una expansión isobárica a $2V_0$. (a) Utilizar este gráfico para determinar en qué proceso el sistema realiza el trabajo mínimo. (b) Si, por el contrario, la sustancia se comprime a $V_0/2$, ¿en qué proceso se realiza menos trabajo? (c) Representar los procesos de las partes (a) y (b) en un diagrama P-T partiendo de P_0T_0. Indicar las expansiones y compresiones y tener cuidado al indicar las posiciones relativas de los puntos extremos de cada proceso.

3-16 La temperatura de un gas ideal con los valores iniciales de presión P_1 y volumen V_1 se incrementa a volumen constante hasta duplicar la presión. El gas se expande entonces isotérmicamente hasta que la presión desciende a su valor original y luego se comprime a presión constante hasta que el volumen recupera su valor inicial. (a) Representar estos procesos en el plano P-V y en el plano P-T. (b) Calcular el trabajo en cada proceso y el trabajo neto realizado en el ciclo si $n = 2$ kilomoles, $P_1 = 2$ atm y $V_1 = 4$ m^3.

3-17 (a) Calcular el trabajo realizado por un kilomol de un gas ideal al recorrer reversiblemente diez veces el ciclo indicado en la fig. 3-15. (b) Indicar el sentido en que debe recorrerse el ciclo para que el trabajo neto sea positivo.

3-18 (a) Calcular el trabajo realizado sobre 1 cm^3 de un material magnético al recorrer reversiblemente el ciclo indicado en la fig. 3-16. (b) Indicar el sentido en que el ciclo debe recorrerse si el trabajo neto es positivo.

3-19 Calcular el trabajo necesario para extraer reversible e isotérmicamente una barra delgada paramagnética de un solenoide coaxial de resistencia nula y en el que ajusta exactamente, mientras la intensidad magnética $\mathcal{H}$ permanece constante. Suponer que la barra obedece a la ley de Curie.

3-20 Considerar sólo procesos adiabáticos que transformen un sistema del estado a al estado d como indica la fig. 3-17. Las dos curvas a-c-e y b-d-f son procesos

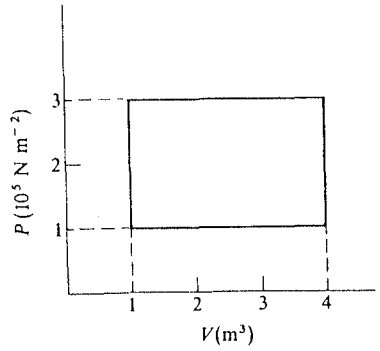


Figura 3-15

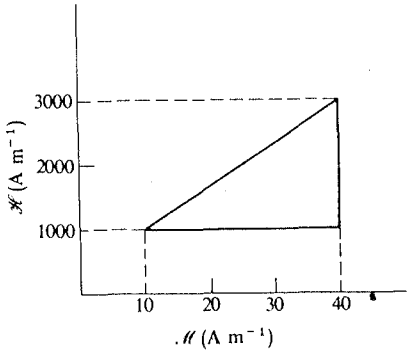


Figura 3-16

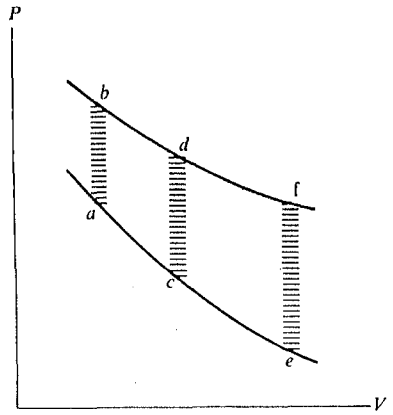


Figura 3-17

adiabáticos reversibles. Los procesos indicados con líneas de trazos no son reversibles. (a) Demostrar que el trabajo total realizado a lo largo de las trayectorias *a-b-d, a-c-d, a-c-e-f-d,* es el mismo. (b) Demostrar que el trabajo de configuración a lo largo de $a\text{-}b = c\text{-}d = e\text{-}f = 0$. (c) Demostrar que el trabajo disipativo a lo largo de la trayectoria *c-d* es mayor que el correspondiente a la trayectoria *a-b* y menor que a lo largo de *e-f*.

3-21 Hacer un esquema de los cambios de energía interna cuando el volumen del sistema del problema anterior cambia durante los procesos indicados en la fig. 3-17.

3-22 Calcular la variación de energía interna de un fluido en un recinto adiabático cuando una corriente de 10 A pasa durante 70 segundos a través de una resistencia de 4 Ω en contacto con el fluido.

3-23 Dentro de un globo bien aislado tiene lugar una explosión de gas. Como resultado, el globo se expande un 10 % de su volumen. La energía interna del globo ¿crece, decrece o no se modifica? o ¿existe suficiente información para determinar el cambio de energía interna? Razonar la respuesta.

3-24 Una mezcla de hidrógeno y oxígeno, contenida en un recinto rígido aislante, explota por la acción de una chispa. La temperatura y la presión aumentan simultáneamente. Despreciar la pequeña cantidad de energía suministrada por la propia chispa. (a) ¿Ha habido flujo de calor en el sistema? (b) ¿Ha realizado trabajo el sistema? (c) ¿Ha habido variación de la energía interna U del sistema?

3-25 El agua de un tanque cilíndrico aislado, rígido, se pone en rotación y se abandona a sí mismo. Con el tiempo alcanza el reposo por la acción de fuerzas viscosas. El tanque y el agua constituyen el sistema. (a) ¿Se realiza trabajo durante el proceso en el cual el agua alcanza el reposo? (b) ¿Existe flujo de calor? (c) ¿Hay cambio de la energía interna U?

3-26 Cuando un sistema pasa del estado *a* al estado *b*, fig. 3-18, a lo largo de la trayectoria *a-c-b*, recibe un flujo de calor de 80 J y el sistema realiza un trabajo de

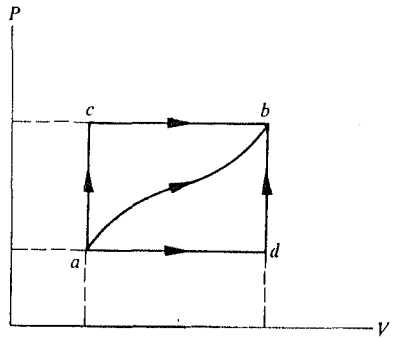


Figura 3-18

30 J. (a) ¿Cuánto calor fluye en el sistema a lo largo de *a-d-b* si el trabajo realizado es 10 J? (b) El sistema vuelve del estado *b* al estado *a* a lo largo de la trayectoria curva. El trabajo realizado sobre el sistema es 20 J. ¿Cuánto calor absorbe o cede el sistema, si es que lo absorbe o lo cede? (c) Si $U_a = 0$ y $U_d = 40$ J, determinar el calor absorbido en los procesos *a-d* y *d-b*.

3-27 La compresión del sistema representado en la fig. 3-19 a lo largo de la trayectoria adiabática *a-c* requiere 1000 J. La compresión del sistema a lo largo de *b-c* requiere 1500 J, pero 600 J de calor son cedidos por el mismo. (a) Calcular el trabajo realizado, el calor absorbido y la variación de energía interna del sistema en cada proceso y en el ciclo total *a-b-c-a*. (b) Representar este ciclo en un diagrama *P-V*. (c) ¿Cuáles son las limitaciones en los valores que pueden especificarse para el proceso *b-c*, teniendo en cuenta que se requieren 1000 J para comprimir el sistema a lo largo de *a-c*?

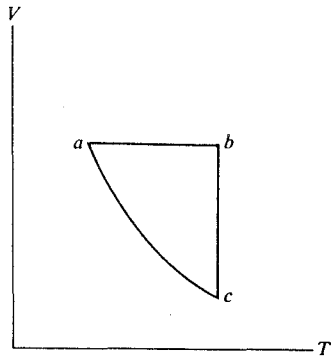


Figura 3-19

3-28 El calor molar c_p de muchas sustancias (excepto a muy bajas temperaturas) puede expresarse satisfactoriamente por la fórmula empírica

$$c_P = a + 2bT - cT^{-2},$$

en la cual *a, b* y *c* son constantes y T es la temperatura Kelvin. (a) Hallar, en función de *a, b* y *c*, el calor que se requiere para elevar la temperatura de n moles de la sustancia a presión constante desde T_1 a T_2. (b) Hallar el calor específico medio entre T_1 y T_2. (c) Para el magnesio, los valores numéricos de las constantes son: $a = 25{,}7 \times 10^3$, $b = 3{,}13$, $c = 3{,}27 \times 10^8$, cuando c_p se expresa en J kilomol^{-1} K^{-1}. Hallar el calor específico del magnesio a 300 K y el calor específico medio entre 300 K y 500 K

3-29 La ecuación siguiente corresponde al calor específico c_v de los sólidos a bajas temperaturas.

$$c_v = A\left(\frac{T}{\theta}\right)^3,$$

y se denomina ley T^3 de Debye. La magnitud A es una constante igual a $19{,}4 \times 10^5$ J kilomol^{-1} K^{-1} y θ es la "temperatura de Debye"*, igual a 320 K para el NaCl. ¿Cuál

* Peter J. W. Debye, químico holandés (1884-1966).

es el calor molar a volumen constante del NaCl: (a) a 10 K, (b) a 50 K? (c) ¿Cuánto calor se requiere para elevar la temperatura de 2 kilomoles de NaCl de 10 K a 50 K a volumen constante? ¿Cuál es el calor específico medio a volumen constante en este intervalo de temperatura?

3-30 Utilizar la fig. 3-10 para estimar la energía necesaria para calentar un gramo de cobre de 300 a 600 K: (a) a volumen constante, (b) a presión constante. (c) Determinar la variación de energía interna del cobre en cada caso. (d) ¿Por qué es c_p mayor que c_v?

3-31 Se entrega energía eléctrica a una resistencia térmicamente aislada a razón de $\mathcal{P}$ watt* y se mide en función del tiempo t la temperatura T de la resistencia. (a) Deducir una expresión para la capacidad calorífica de la resistencia en función de la pendiente de la gráfica temperatura-tiempo. (b) Por medio de una bobina calefactora se entrega calor a un bloque de cadmio de 500 g, a razón de 31,2 watt. Las temperaturas que se han anotado a intervalos determinados son las siguientes:

t(s)	0	15	45	105	165	225	285	345	405	465	525
T(K)	34	45	57	80	100	118	137	155	172	191	208

Construir una gráfica de T en función de t y medir las pendientes correspondientes a un número suficiente de puntos como para construir una gráfica de los calores molares del cadmio a presión constante en función de la temperatura. El peso atómico del cadmio es 112.

3-32 Un metal hipotético de peso atómico 27 tiene una densidad de 3000 kg m^{-3}. El calor de fusión es 4×10^5 J kg^{-1} en el punto de fusión (900 K) y el calor de vaporización es $1{,}20 \times 10^7$ J kg^{-1} en el punto de ebullición (1300 K). Para el metal en estado sólido c_p vale $750 + 0{,}5\ T$ en J kg^{-1} K^{-1} y, en estado líquido, c_p vale 1200 J kg^{-1} K^{-1} independientemente de la temperatura. (a) Dibujar una curva de las temperaturas en función del tiempo cuando 10 g de este metal se calientan a la velocidad constante de 1 W, de 300 a 1200 K. (b) Determinar la cantidad de calor necesaria para efectuar este cambio de temperatura.

3-33 (a) Calcular el calor de sublimación de la muestra de metal del problema anterior, suponiendo que los calores de vaporización y fusión son independientes de la temperatura y de la presión. (b) Calcular la variación de la energía interna de la muestra de metal experimentada durante la fusión. (c) Calcular la variación de energía interna de la muestra del metal experimentada durante la vaporización. Justificar la aproximación que deba hacerse.

3-34 Utilizar los argumentos físicos que demuestran que en un sistema formado por dos fases en equilibrio, el calor específico a presión constante y el coeficiente de dilatación térmica son infinitos.

* James Watt, ingeniero escocés (1736-1819).

3-35 Consideremos un sistema formado por un cilindro que contiene 0,2 kilomoles de un gas ideal cerrado por un émbolo desplazable de 0,5 m^2 de sección y sin masa. La fuerza de rozamiento entre el émbolo y las paredes del cilindro es de 10 N. El gas está inicialmente a una presión de 1 atm y el sistema se mantiene a 300 K. El volumen del sistema disminuye lentamente un 10 % por la acción de una fuerza externa. (a) Calcular el trabajo realizado por la fuerza externa sobre el sistema. (b) Calcular el trabajo de configuración realizado sobre el sistema. (c) Calcular el trabajo disipativo realizado sobre el sistema. (d) ¿Cómo se modifican las respuestas anteriores si el émbolo tiene una masa de 1 kg y se desplaza verticalmente?

3-36 Una turbina recibe un flujo de vapor de 5000 kg h^{-1} y su potencia es de 500 kW. Despreciar toda pérdida de calor de la turbina. Determinar la variación de entalpía específica del vapor que fluye a través de la turbina: (a) si la entrada y la salida están a la misma altura y las velocidades de entrada y salida son despreciables; (b) si la velocidad de entrada es 60 m s^{-1}, la velocidad de salida es 360 m s^{-1} y el tubo de entrada está 3 m por encima del de salida.

Capítulo 4

Algunas consecuencias del primer principio

4-1 LA ECUACIÓN DE LA ENERGÍA
4-2 *T* Y *v* INDEPENDIENTES
4-3 *T* Y *P* INDEPENDIENTES
4-4 *P* Y *v* INDEPENDIENTES
4-5 LOS EXPERIMENTOS DE GAY-LUSSAC—JOULE Y DE JOULE-THOMSON
4-6 PROCESOS ADIABÁTICOS REVERSIBLES
4-7 CICLO DE CARNOT
4-8 LA MÁQUINA TÉRMICA Y LA FRIGORÍFICA

4-1 LA ECUACIÓN DE LA ENERGÍA

La energía interna específica u de una sustancia pura en estado de equilibrio termodinámico es función exclusiva del estado de la sustancia y *propiedad* de la misma. Por el momento limitaremos la exposición a los sistemas cuyo estado pueda describirse por las propiedades P, v y T.

La ecuación que expresa la energía interna de una sustancia en función de las variables que definen el estado de la misma, se denomina su *ecuación de la energía.* Al igual que la ecuación de estado, la ecuación de la energía es diferente para cada sustancia. La ecuación de estado y la de la energía, conjuntamente, determinan por completo todas las propiedades de una sustancia. La ecuación de la energía no puede deducirse de la ecuación de estado, sino que debe determinarse independientemente.

Como las variables P, v y T se hallan relacionadas por la ecuación de estado, son suficientes dos de ellas para determinar el estado. Por tanto, la energía interna puede expresarse en función de un par cualquiera de estas variables. Cada una de estas ecuaciones define una superficie llamada *superficie de energía* en un sistema de coordenadas rectangulares, en las cuales u se representa en un eje y los otros dos pueden ser P y v, P y T o T y v.

Como explicamos en el capítulo 2, en relación con la superficie P-v-T de una sustancia, una superficie de energía puede también describirse en función de las derivadas parciales de u en cualquier punto o de las pendientes de líneas de la superficie en dos direcciones mutuamente perpendiculares. Si se conoce la ecuación de la superficie de energía, las pendientes se determinan por derivación parcial. A la inversa, si se conocen las pendientes o las derivadas parciales o se han medido experimentalmente, la ecuación de la superficie puede encontrarse en principio, por integración, con la sola indeterminación de una constante.

4-2 T Y v INDEPENDIENTES

Comenzaremos por considerar u en función de T y v. Como se explicó en el capítulo 2, la diferencia de energía interna du entre dos estados de equilibrio en los cuales la temperatura y el volumen difieren en dT y dv es

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T dv. \tag{4–1}$$

Las derivadas parciales son las pendientes de las líneas isotérmicas e isócoras en una superficie en la cual u se halla representada en función de T y v.

En un capítulo posterior veremos cómo, de acuerdo con el segundo principio de la termodinámica, puede calcularse la derivada parcial $(\partial u/\partial v)_T$ a partir de la ecuación de estado. No ocurre lo mismo con la derivada $(\partial u/\partial T)_v$,

la cual debe medirse experimentalmente y cuyo significado físico vamos a definir ahora. Para ello, según el primer principio aplicado a un proceso reversible,

$$d'q = du + P\,dv. \tag{4–2}$$

Introduciendo en esta ecuación el valor de du expresado por (4-1) resulta

$$d'q = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + P\right] dv. \tag{4–3}$$

En el caso especial de un proceso a volumen constante, $dv = 0$ y $d'q = c_v\,dT$. Entonces, en tal proceso,

$$c_v\,dT_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT_v,$$

y por tanto,

$$\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v = c_v. \tag{4–4}$$

Así pues, el significado geométrico de c_v es la pendiente de una línea isócora en una superficie u-T-v, y las mediciones experimentales de c_v determinan esta pendiente en cualquier punto. Esto es análogo al hecho de que la pendiente de una línea isobárica en una superficie P-v-T, $(\partial v/\partial T)_P$ es igual al coeficiente de dilatación β multiplicado por el volumen v. Así, del mismo modo que esta derivada parcial puede reemplazarse en toda ecuación por βv, así la derivada $(\partial u/\partial T)_v$ puede reemplazarse por c_v. La ecuación (4-3), por tanto, puede escribirse para *cualquier* proceso reversible, en la forma

$$d'q = c_v\,dT + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + P\right] dv. \tag{4–5}$$

En un proceso a presión constante, $d'q = c_P\,dT$ y

$$c_P\,dT_P = c_v\,dT_P + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + P\right] dv_P.$$

Dividiendo ambos miembros por dT_P y reemplazando dv_P/dT_P *por* $(\partial v/\partial T)_P$, resulta

$$c_P - c_v = \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + P\right]\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P. \tag{4–6}$$

Obsérvese que esta ecuación no se refiere a un *proceso* entre dos estados de equilibrio. Es simplemente una relación general que se cumple entre magnitudes que son todas propiedades de un sistema en cualquier estado de equilibrio. Como todas las magnitudes del segundo miembro pueden calcularse a partir de la ecuación de estado, es posible determinar c_v si c_P se ha medido experimentalmente.

En un proceso a temperatura constante, $dT = 0$, y la ecuación (4-5) se convierte en

$$d'q_T = \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + P\right] dv_T = \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T dv_T + P\, dv_T. \tag{4-7}$$

Esta ecuación establece simplemente que el calor suministrado a un sistema en un proceso isotérmico reversible es igual a la suma del trabajo realizado por el sistema y el incremento de su energía interna. Obsérvese que de nada sirve definir un calor específico a *temperatura* constante c_T mediante la ecuación $d'q_T = c_T\, dT$, ya que $d'q_T$ no es cero cuando $dT = 0$. Por tanto, sería $c_T = \pm\infty$, ya que $d'q_T$ puede ser positivo o negativo. En otras palabras, un sistema se comporta en un proceso isotérmico como si tuviera una capacidad calorífica infinita, ya que puede fluir hacia dentro o hacia fuera del sistema cualquier cantidad de calor sin producir ningún cambio de temperatura.

Finalmente, consideremos un proceso *adiabático* reversible, en el cual $d'q = 0$. Los cambios que tienen lugar en las propiedades del sistema en un proceso de este tipo se designan con el subíndice s, debido a que la entropía específica s (véase sección 5-3) permanece constante. La ecuación (4-5) se convierte en

$$c_v\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s = -\left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + P\right]. \tag{4-8}$$

4-3 T Y P INDEPENDIENTES

La entalpía h de una sustancia pura, lo mismo que su energía interna u, es una propiedad de la sustancia que depende exclusivamente de su estado y puede expresarse en función de dos cualesquiera de las variables P, v y T. Cada una de estas relaciones define una superficie entálpica en un sistema de coordenadas rectangulares, en el cual h se representa en uno de los ejes y los otros dos son para P y v, P y T o T y v. Aquellas ecuaciones en las cuales la temperatura T y la presión P se consideran independientes, pueden deducirse de un modo más directo considerando la superficie h-T-P.

La diferencia de entalpía entre dos estados próximos es

$$dh = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T dP. \tag{4-9}$$

Más adelante veremos que la derivada $(\partial h/\partial P)_T$ puede calcularse a partir de la ecuación de estado. Para deducir $(\partial h/\partial T)_P$, partiremos de la definición de entalpía en un sistema PvT:

$$h = u + Pv.$$

Para dos estados que difieren en dv y dP,

$$dh = du + P\, dv + v\, dP,$$

y teniendo en cuenta el primer principio,

$$d'q = du + P\, dv,$$

resulta

$$d'q = dh - v\, dP. \tag{4-10}$$

Introduciendo en esta expresión el valor de dh de la ecuación (4-9) tenemos

$$d'q = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P dT + \left[\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T - v\right] dP, \tag{4-11}$$

que es análoga a la ecuación (4-3).

En un proceso a presión constante, $dP = 0$ y $d'q = c_P\, dT$. Por tanto,

$$\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P = c_P, \tag{4-12}$$

y la pendiente de una línea isobárica en la superficie h-T-P es igual al calor específico a presión constante. Comparando con la ecuación (4-4) resulta que la entalpía h juega el mismo papel en los procesos a presión constante que la energía interna u en los procesos a volumen constante. La derivada $(\partial h/\partial T)_P$ puede, por tanto, reemplazarse por c_P en toda ecuación en la cual aparezca y la ecuación (4-11) puede escribirse para cualquier proceso reversible en la forma,

$$d'q = c_P\, dT + \left[\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T - v\right] dP, \tag{4-13}$$

que es análoga a la ecuación (4-5).

En un proceso a volumen constante, $d'q = c_v\, dT$ y

$$c_P - c_v = -\left[\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T - v\right]\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v, \tag{4-14}$$

que es análoga a la ecuación (4-6).

Si la temperatura es constante,

$$d'q_T = \left[\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T - v\right] dP_T. \tag{4-15}$$

En un proceso adiabático, $d'q = 0$ y

$$c_P\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_s = -\left[\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T - v\right]. \tag{4-16}$$

4-4 P Y v INDEPENDIENTES

Las ecuaciones correspondientes a las deducidas en las secciones 4-2 y 4-3, pero en función de P y v como variables independientes, pueden deducirse del modo siguiente: La diferencia de energía entre dos estados de equilibrio próximos, en los cuales la presión y el volumen difieren en dP y dv es

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial P}\right)_v dP + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_P dv. \tag{4-17}$$

Debemos señalar, sin embargo, que las derivadas parciales $(\partial u/\partial P)_v$ y $(\partial u/\partial v)_P$ no llevan propiedades asociadas distintas a las ya introducidas. En efecto, volvamos a la expresión de du en función de dT y dv, a saber,

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T dv.$$

Por tanto, como

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_v dP + \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_P dv,$$

podemos eliminar dT entre estas dos ecuaciones y obtener

$$du = \left[\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_v\right] dP + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_P + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T\right] dv.$$

Comparando con la ecuación (4-17) resulta

$$\left(\frac{\partial u}{\partial P}\right)_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_v, \tag{4-18}$$

y

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_P = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_P + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T. \tag{4-19}$$

Las derivadas parciales que aparecen en los segundos miembros de estas ecuaciones se han presentado ya en las secciones anteriores.

Se deja como ejercicio la obtención de las expresiones correspondientes a las ecuaciones (4-18) y (4-19) para las derivadas parciales de h respecto a P y v.

Posteriormente deduciremos otras propiedades distintas a u y h que pueden expresarse como funciones de P, v y T. Para una cualquiera de estas propiedades, w, y tres variables x, y, z, las formas generales de las ecuaciones (4-18) y (4-19) son

$$\left(\frac{\partial w}{\partial x}\right)_y = \left(\frac{\partial w}{\partial z}\right)_y\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y, \tag{4-20}$$

$$\left(\frac{\partial w}{\partial x}\right)_y = \left(\frac{\partial w}{\partial z}\right)_x\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial w}{\partial x}\right)_z. \tag{4-21}$$

La primera de estas ecuaciones es simplemente la regla de la cadena de las derivadas parciales, en la cual una de las variables es constante.

Se deja como ejercicio la demostración de

$$\left(\frac{\partial u}{\partial P}\right)_v = c_v\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_v, \tag{4-22}$$

$$\left(\frac{\partial h}{\partial v}\right)_P = c_P\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_P, \tag{4-23}$$

$$d'q_T = c_P\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_P dv_T + c_v\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_v dP_T, \tag{4-24}$$

y

$$c_v\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_s = c_P\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T. \tag{4-25}$$

4-5 LOS EXPERIMENTOS DE GAY-LUSSAC—JOULE Y DE JOULE-THOMSON

En las secciones precedentes se mencionó que de acuerdo con el segundo principio de la termodinámica las derivadas parciales $(\partial u/\partial v)_T$ y $(\partial h/\partial P)_T$ que describen la forma en que la energía interna de una sustancia varía con el volumen y la entalpía con la presión a temperatura constante, podían deducirse de la ecuación de estado correspondiente. A continuación describimos cómo se pueden deducir experimentalmente para un sistema gaseoso. Como no existen instrumentos que midan directamente la energía interna y la entalpía, expresaremos en primer lugar estas derivadas en función de propiedades conmensurables. De acuerdo con la ecuación (2-44) resulta

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_u\left(\frac{\partial T}{\partial u}\right)_v = -1.$$

Por tanto,

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = -c_v\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_u, \tag{4-26}$$

y la derivada parcial deseada puede determinarse a partir de una medición del cambio de temperatura con el volumen en un proceso a energía interna constante.

Del mismo modo podemos hallar que

$$\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T = -c_P\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_h, \tag{4-27}$$

y la derivada parcial se puede determinar midiendo el cambio de temperatura con la presión, para estados de igual entalpía.

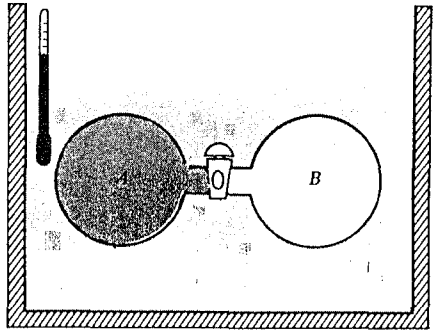


Fig. 4-1 Fundamento del experimento de Gay-Lussac–Joule.

Los primeros intentos para determinar la dependencia de la energía interna de un gas con su volumen fueron hechos por Gay-Lussac* y posteriormente por Joule hacia mediados del siglo pasado. El esquema del aparato utilizado puede verse en la fig. 4-1. El recipiente *A*, que contiene una muestra del gas a investigar, se conecta a un recipiente *B* en el que se ha hecho el *vacío* por medio de un tubo que lleva una llave, inicialmente cerrada. Los recipientes se sumergen en un tanque de agua de masa conocida, cuya temperatura puede medirse con un termómetro. Las pérdidas de calor del tanque con su entorno se suponen despreciables o se tienen en cuenta.

En primer lugar, se deja que el sistema completo alcance el equilibrio térmico y se anota la lectura del termómetro. Se abre entonces la llave y el gas realiza una expansión *libre* al espacio vacío. El trabajo W de esta expansión es nulo. Eventualmente el sistema alcanza un nuevo estado de equilibrio, en el cual la presión es idéntica en ambos recintos. Si la temperatura del gas cambia en la expansión libre se producirá un flujo de calor entre el gas y el agua del baño y cambiará la lectura del termómetro.

Tanto Gay-Lussac como Joule encontraron que la temperatura del agua no cambiaba o que el cambio era tan pequeño que no se alcanzaba a detectar. La dificultad estriba en que la capacidad calorífica del baño es tan grande que un pequeño flujo de calor en cualquier sentido da lugar a un cambio muy pequeño de temperatura. Experimentos semejantes se han realizado más recientemente con aparatos modificados, pero las técnicas experimentales son difíciles y los resultados no son de gran precisión. Sin embargo, todos los experimentos demuestran que la variación de temperatura del propio gas, aunque no hubiera flujo de calor hacia el exterior, es pequeño y, por ello, postularemos como propiedad adicional de un gas *ideal*, que el cambio de temperatura es nulo en una expansión libre. No hay flujo de calor del gas hacia el medio exterior y tanto Q como W son nulos. Por tanto, la energía interna es constante y para un gas ideal,

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_u = 0 \text{ (gas ideal)}. \tag{4-28}$$

La derivada parcial anterior se denomina *coeficiente de Joule* y se representa por η:

$$\eta \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_u. \tag{4-29}$$

Aunque es igual a cero para un gas ideal, el coeficiente de Joule para un gas real no lo es.

---

* Joseph L. Gay-Lussac, químico francés (1778-1850).

De la ecuación (4-26), teniendo en cuenta que c_v es *finito*, resulta para un *gas ideal*

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = 0. \tag{4-30}$$

Es decir, la energía interna específica de un gas ideal es independiente del volumen y función exclusiva de la temperatura. Para un gas ideal, la derivada parcial $(\partial u/\partial T)_v$ es una derivada *total* y

$$c_v = \frac{du}{dT}, \qquad du = c_v\, dT. \tag{4-31}$$

La ecuación de la energía de un gas ideal puede determinarse por integración. Así, tenemos

$$\int_{u_0}^{u} du = u - u_0 = \int_{T_0}^{T} c_v\, dT,$$

en donde u_0 es la energía interna a cierta temperatura de referencia T_0. Si consideramos a c_v constante,

$$u = u_0 + c_v(T - T_0) \tag{4-32}$$

En la fig. 4-2 se indica la superficie de energía de un gas ideal (de c_v constante) en función de T y v. A temperatura constante, la energía interna es constante, independientemente del volumen. A volumen constante, la energía interna crece linealmente con la temperatura.

Debido a la dificultad de medir con precisión los cambios de temperatura pequeñísimos de una expansión libre, Joule y Thomson (que posteriormente llegó a ser Lord Kelvin) idearon otro experimento en el cual el cambio de temperatura al expandirse un gas no vendrá eclipsado por la capacidad calorífica relativamente grande del entorno. De esta forma se han investigado cuidadosamente muchos gases. Los resultados no sólo proporcionan información acerca de las fuerzas intermoleculares. sino que también pueden utilizarse para reducir las temperaturas del termómetro de gas a temperaturas termodinámicas sin necesidad de extrapolar a la presión cero. El descenso de temperatura producido en este proceso se utiliza en alguno de los métodos para licuar gases.

El aparato empleado por Joule y Thomson se muestra esquemáticamente en la fig. 4-3. Un flujo continuo de gas a presión P_1 y temperatura T_1 pasa a través del tapón poroso de un tubo y emerge a una presión inferior P_2 y una

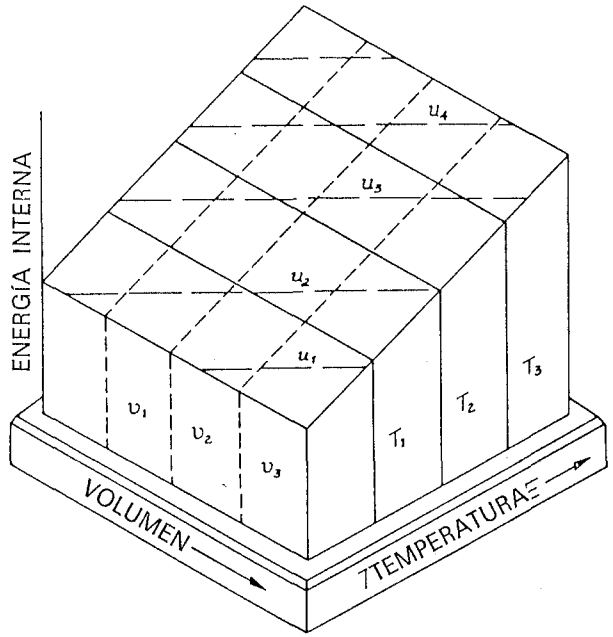


Fig. 4-2 Superficie u-v-T de un gas ideal.

temperatura T_2. El aparato se aísla térmicamente y una vez que ha operado durante un tiempo suficientemente grande como para que alcance el régimen estacionario, el único flujo de calor procedente de la corriente de gas es el pequeño flujo que pueda existir a través del aislamiento. Es decir, en estado estacionario no hay flujo de calor a través del gas que pueda *modificar* la temperatura de las paredes y la gran capacidad calorífica de éstas no desfigura la variación de temperatura del gas, que es prácticamente la que tendría lugar si el sistema estuviera verdaderamente aislado.

El proceso es, pues, de *flujo estacionario*, en el cual el flujo de calor Q y el trabajo al eje W_c, son ambos nulos y no existe variación en altura. Las velocidades inicial y final son ambas pequeñas y sus cuadrados pueden despreciarse. Por tanto, de acuerdo con la ecuación de energía del flujo estacionario, ecuación (3-38), tenemos

$$h_1 = h_2,$$

es decir, las entalpías inicial y final son iguales.

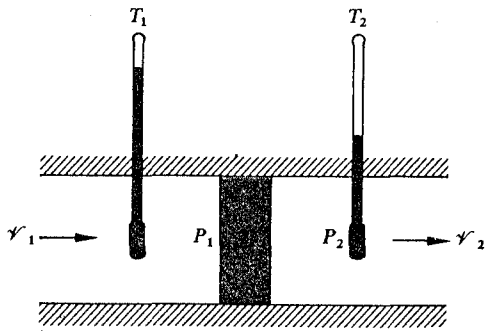


Fig. 4-3 Fundamento del experimento de Joule-Thomson.

Supongamos que se realiza una serie de experiencias con el mismo gas, manteniendo la misma presión y temperaturas iniciales P_1 y T_1 en cada experiencia, pero variando la velocidad de circulación de modo que la presión P_2 del lado posterior del tapón se haga igual a una serie de valores P_2, P_3, etc. Supongamos que se miden en cada experiencia las temperaturas T_2, T_3, etc. (Observamos que una vez que se ha fijado la presión en la parte posterior, no puede modificarse la temperatura, porque son las propiedades del gas las que la determinan.) Los pares de valores P_2 y T_2, P_3 y T_3, etc., correspondientes, determinarán un número de puntos en un diagrama presión-temperatura, como en la fig. 4-4(a), y puesto que $h_1 = h_2 = h_3$, etc., la entalpía será la misma en todos esos puntos, y la curva continua que los une es una curva de *entalpía constante*. Observemos con la mayor atención que esta curva *no* representa la *transformación* que experimenta el gas al pasar a través del tapón, porque el proceso no es cuasiestático y el gas no pasa por una serie de estados de equilibrio. La presión y la temperatura finales deben medirse a suficiente distancia del tapón para eliminar las faltas de uniformidad locales de la corriente y el gas pasa por un proceso no cuasiestático de un punto a otro de la curva.

Si se realizan otras series de experiencias, manteniendo de nuevo iguales en cada serie la presión y temperatura iniciales, pero variando sus valores de una serie a otra, podrá obtenerse una familia de curvas correspondientes a diferentes valores de h. En la fig. 4-4(b) puede verse una de dichas familias de curvas, típica para todos los gases reales. Si la temperatura inicial no es demasiado alta, las curvas pasan por un máximo que se llama *punto de inversión*. El lugar geométrico de los puntos de inversión es la *curva de inversión*.

Cuando la expansión Joule-Thomson se utiliza para la licuación de los gases, es evidente que la temperatura y presión iniciales, así como la presión final, deben elegirse de modo que la temperatura descienda durante el proceso. Esto es sólo posible si la presión y la temperatura están sobre una

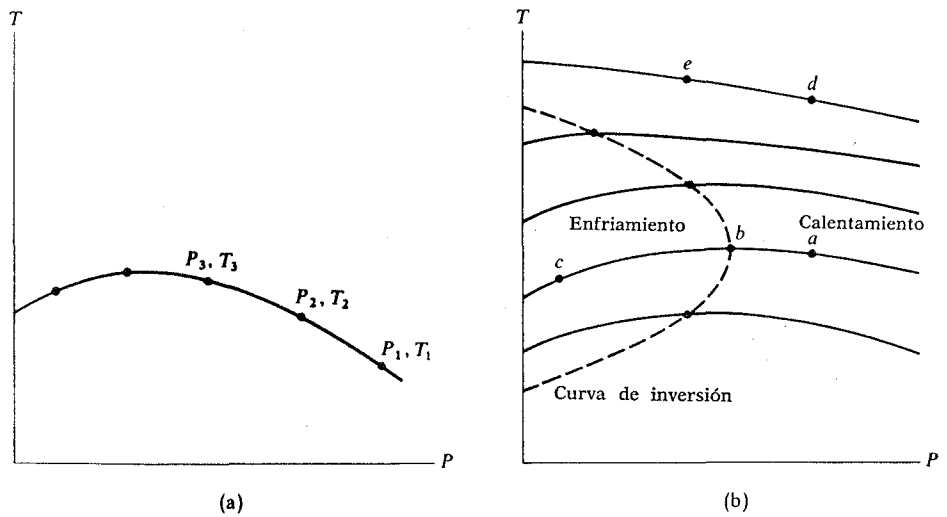


Fig. 4-4 (a) Puntos de igual entalpía. (b) Curvas isoentálpicas y curva de inversión.

curva que posea un máximo. Así, un descenso de temperatura se produciría por una expansión del punto a o b al punto c y en cambio se produciría un *incremento* de temperatura como resultado de una expansión de d a e.

La pendiente de una curva isoentálpica en cualquier punto es la derivada parcial, $(\partial T/\partial P)_h$. Se denomina *coeficiente de Joule-Thomson* (o de *Joule-Kelvin*) y se representa por μ.

$$\mu \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_h. \tag{4-33}$$

A bajas presiones y elevadas temperaturas, cuando las propiedades de los gases reales se aproximán a las de un gas ideal, las curvas isoentálpicas se hacen casi horizontales y sus pendientes se aproximan a cero. Postularemos, por tanto, que un gas ideal no presenta cambio alguno de temperatura cuando se fuerza a través de un tabique poroso. Por tanto, para tal gas, $\mu = 0$ y según la ecuación (4-27),

$$\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T = 0 \text{ (gas ideal)}. \tag{4-34}$$

En la sección (6-10) volveremos al experimento de Joule-Thomson y demostraremos cómo puede calcularse μ a partir de la ecuación de estado.

Como para un gas ideal,

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T = 0,$$

las ecuaciones (4-6) y (4-14) se convierten en

$$c_P - c_v = P\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = v\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v$$

y, teniendo en cuenta la ecuación de estado, $Pv = RT$, resulta

$$P\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = v\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v = R.$$

Así para un gas ideal

$$c_P - c_v = R. \tag{4-35}$$

La tabla 9-1 da los valores experimentales de $(c_p - c_v)/R$ para cierto número de gases reales a temperaturas próximas a la ambiente. Esta relación, que es exactamente igual a la unidad para un gas ideal a cualquier temperatura, se ha comprobado que discrepa en menos del 1 por ciento para casi todos los gases incluidos.

Si h_0 es la entalpía específica de un gas ideal en un estado de referencia en el que la energía interna es u_0 y la temperatura T_0, resulta que si c_P puede considerarse constante, la ecuación de la entalpía de un gas ideal es

$$h = h_0 + c_P(T - T_0), \tag{4-36}$$

que es análoga a la ecuación (4-30).

4-6 PROCESOS ADIABÁTICOS REVERSIBLES

Según la ecuación (4-25), para cualquier sustancia en un proceso adiabático reversible,

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_s = \frac{c_P}{c_v}\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T.$$

Para un gas ideal,

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = -\frac{P}{v}$$

y si representamos la relación c_P/c_v por γ:

$$\gamma \equiv \frac{c_P}{c_v}. \tag{4-37}$$

Reemplazando $(\partial P/\partial v)_s$ por dP_s/dv_s y omitiendo por simplicidad el subíndice s resulta para un gas ideal,

$$\frac{dP}{P} + \gamma\frac{dv}{v} = 0.$$

Integrando dentro de un intervalo, en el cual puede considerarse γ constante, resulta

$$\ln P + \gamma \ln v = \ln K,$$

o sea

$$Pv^\gamma = K, \tag{4-38}$$

en donde K es una constante de integración. Es decir, cuando un gas ideal, para el cual γ es constante, realiza un proceso adiabático reversible, el producto Pv^γ tiene el mismo valor para todos los puntos del proceso.

Como el gas necesariamente obedece a su ecuación de estado en *todo* proceso reversible, las relaciones entre T y P, o entre T y v, pueden deducirse de la relación anterior eliminando v o P entre ésta y la ecuación de estado. También pueden deducirse por interpretación de las ecuaciones (4-8) y (4-16). Los resultados son

$$TP^{(1-\gamma)/\gamma} = \text{constante}, \tag{4-39}$$

$$Tv^{\gamma-1} = \text{constante}. \tag{4-40}$$

En la sección 3-11 se estableció que el valor de c_p para los gases monoatómicos era aproximadamente igual a $5R/2$ y para los gases diatómicos $7R/2$. Como la diferencia $c_P - c_v$ es igual a R para un gas ideal y muy próxima a R para todos los gases, podemos escribir para un gas monoatómico

$$\gamma = \frac{c_P}{c_v} = \frac{c_P}{c_P - R} = \frac{5R/2}{(5R/2) - R} = \frac{5}{3} = 1{,}67;$$

y para un gas diatómico

$$\gamma = \frac{7R/2}{(7R/2) - R} = 1{,}40.$$

La tabla 9-1 incluye los valores experimentales de γ para cierto número de gases ordinarios.

En la fig. 4-5(a) pueden verse las curvas que representan procesos adiabáticos sobre la superficie *P-v-T* de un gas ideal y sus proyecciones en el plano *P-v* en la fig. 4-5(b).

Las curvas adiabáticas proyectadas sobre el plano *P-v* tienen en cada punto una mayor pendiente que las isotermas. La temperatura de un gas ideal aumenta en una compresión adiabática reversible, como puede verse en la fig. 4-5(a) o en las ecuaciones (4-39) o (4-40). Este aumento de temperatura puede ser muy grande y se utiliza en el motor de combustión interna tipo Diesel, donde en el tiempo de compresión se comprime aire en los cilindros hasta aproximadamente 1/15 del volumen correspondiente a la presión atmosférica. La temperatura del aire al final de la etapa de compresión es tan alta que el combustible que se inyecta se enciende sin necesidad de chispa para iniciar el proceso de combustión.

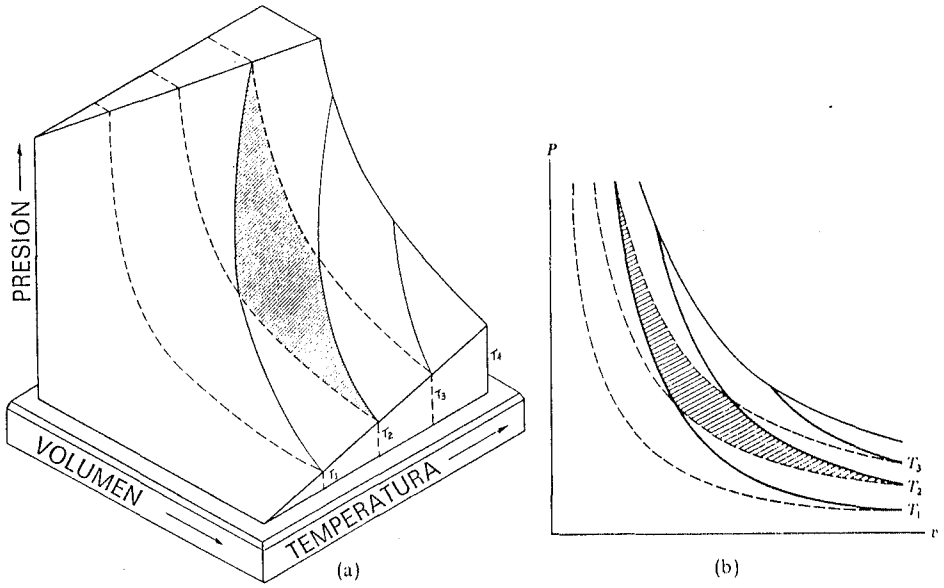


Fig. 4-5 (a) Procesos adiabáticos (líneas continuas) sobre una superficie *P-v-T* de un gas ideal. (b) Proyección de los procesos adiabáticos de (a) sobre el plano *P-v*. La zona sombreada es un ciclo de Carnot (véase sección 4-7).

El trabajo realizado en la expansión adiabática reversible de un gas ideal es

$$w = \int_{v_1}^{v_2} P\,dv = K\int_{v_1}^{v_2} v^{-\gamma}\,dv$$
$$= \frac{1}{1-\gamma}\,[Kv^{1-\gamma}]_{v_1}^{v_2}, \tag{4-41}$$

en donde K es la constante de integración de la ecuación (4-38). Pero establecer que Pv^γ = constante = K significa que

$$P_1v_1^\gamma = P_2v_2^\gamma = K.$$

Por ello, cuando introducimos el límite superior de integración en la ecuación (4-39), hacemos $K = P_2v_2^\gamma$ y, en el límite inferior, $K = P_1v_1^\gamma$. Por tanto,

$$w = \frac{1}{1-\gamma}\,(P_2v_2 - P_1v_1). \tag{4-42}$$

Puede también calcularse el trabajo recordando que, como en una transformación adiabática no hay intercambio de calor con el medio exterior, el trabajo se realiza totalmente a expensas de la energía interna del sistema. Es decir,

$$w = u_1 - u_2, \tag{4-43}$$

y para un gas ideal, en el cual c_v es constante,

$$w = c_v(T_1 - T_2).$$

4-7 CICLO DE CARNOT

En 1824, Carnot* introdujo por vez primera en la teoría de la termodinámica un simple proceso cíclico conocido ahora como *ciclo de Carnot*. Carnot estaba fundamentalmente interesado en mejorar los rendimientos de las máquinas de vapor, pero en lugar de atender a los detalles mecánicos, se concentró en los fundamentos básicos del rendimiento. Puede decirse que el trabajo de Carnot sentó los fundamentos de la ciencia termodinámica. Aunque se han construido máquinas reales con un sistema que sigue esencialmente la misma secuencia de procesos que en un ciclo de Carnot**, la principal uti-

* N. L. Sadi Carnot, ingeniero francés (1796-1832).

** N. del T. Es decir, parecería que desde el punto de vista práctico no se ganó nada con el trabajo de Carnot, pero ello no es así, porque el mayor conocimiento de la teoría —gracias a Carnot— ha guiado durante más de un siglo y medio todo el progreso de las máquinas térmicas.

lidad del ciclo estriba en su aplicación al razonamiento termodinámico. En esta sección describiremos el ciclo de Carnot y en la siguiente consideraremos su relación con el rendimiento de una máquina térmica.

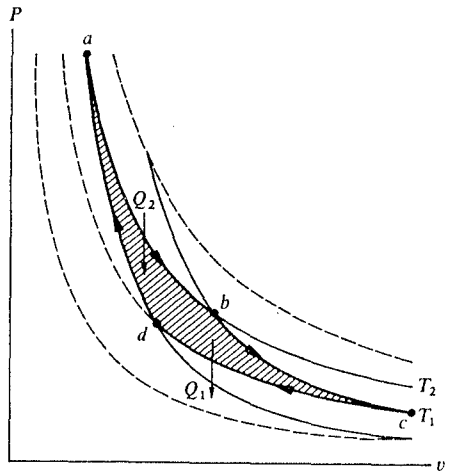


Fig. 4-6 Ciclo de Carnot.

Un ciclo de Carnot puede realizarse con un sistema de cualquier naturaleza. Puede ser sólido, líquido o gas, una película superficial o una sustancia paramagnética. El sistema puede experimentar incluso un cambio de fase durante el ciclo. Un ciclo de Carnot para un gas ideal se halla representado por la zona sombreada de la superficie *P-v-T* de la fig. 4-5(a) y su proyección sobre el plano *P-v* se indica en la fig. 4-5(b) y de nuevo en la fig. 4-6.

Partiendo del estado *a*, el sistema a la temperatura T_2 se pone en contacto con una fuente calorífica a esta temperatura y realiza un proceso *isotérmico reversible* que le lleva al estado *b*. Para un gas ideal este proceso es una *expansión*. Para un material paramagnético sería un incremento del momento magnético *M*, etc. En este proceso hay un flujo de calor Q_2 hacia el sistema y éste realiza el trabajo W_2.

En el estado *b* el sistema está térmicamente aislado y realiza un *proceso reversible* hasta el estado *c*. En este proceso la temperatura desciende hasta un valor inferior T_1. El flujo de calor intercambiado por el sistema es nulo, y éste realiza un trabajo adicional W'.

A continuación el sistema se pone en contacto con una fuente de calor a la temperatura T_1 y realiza un proceso *isotérmico reversible* que le lleva al estado *d*. Hay un flujo de calor Q_1 procedente del sistema, sobre el cual *se realiza* el trabajo W_1.

El estado *d* debe elegirse de modo que mediante un proceso *adiabático reversible* vuelva el sistema a su estado inicial *a*. El flujo de calor es nulo en este proceso y se realiza el trabajo W'' sobre el sistema.

Las características significativas de todo ciclo de Carnot son, por tanto: (a) todo el flujo de calor que *recibe* el sistema tiene lugar a una sola temperatura más alta T_2; (b) todo el flujo de calor que cede el sistema se verifica a una sola temperatura más baja T_1; (c) el sistema, que normalmente se denomina *sustancia de trabajo*, efectúa un proceso *cíclico*; y (d) todos los procesos son *reversibles*. En general, diremos que todo proceso cíclico formado por dos isotermas reversibles y dos adiabáticas también reversibles, constituye un ciclo de Carnot.

Aunque las magnitudes de los flujos de calor y trabajos son arbitrarias (dependen de los cambios reales de volumen, momento magnético, etc.), la *relación* Q_2/Q_1 sólo depende de las temperaturas T_2 y T_1. Para calcular esta relación es necesario conocer la ecuación de estado del sistema y su ecuación de energía. (Es necesario conocerlas al nivel que hasta ahora tenemos de los principios termodinámicos. En la sección 5-2 veremos que para dos temperaturas determinadas T_2 y T_1, la relación T_2/T_1 tiene el mismo valor para *todas* las sustancias de trabajo.) Supondremos, pues, que el sistema es un gas ideal.

Como la energía interna de un gas ideal es función exclusiva de la temperatura, la energía interna permanece constante durante el proceso isotérmico *a-b* y el flujo de calor Q_2 que recibe el sistema en este proceso es igual al trabajo W_2. Por tanto, según la ecuación (3-5),

$$Q_2 = W_2 = nRT_2 \ln \frac{V_b}{V_a}, \tag{4-44}$$

en donde V_b y V_a son los volúmenes respectivos en los estados *b* y *a*. De un modo semejante, la magnitud del flujo de calor Q_1 es igual al trabajo W_1 y

$$Q_1 = W_1 = nRT_1 \ln \frac{V_c}{V_d}. \tag{4-45}$$

Pero los estados *b* y *c* pertenecen a la misma adiabática y, por tanto, según la ecuación (4-40),

$$T_2 V_b^{\gamma-1} = T_1 V_c^{\gamma-1}.$$

Análogamente, como los estados *a* y *b* pertenecen a la misma adiabática,

$$T_2 V_a^{\gamma-1} = T_1 V_d^{\gamma-1}.$$

Si la primera de estas ecuaciones se divide por la segunda, resulta que

$$\frac{V_b}{V_a} = \frac{V_c}{V_d}. \tag{4-46}$$

Teniendo en cuenta las ecuaciones (4-44), (4-45) y (4-46), obtenemos

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1} \tag{4-47}$$

Así, *para un gas ideal*, la relación Q_2/Q_1 depende sólo de las temperaturas T_2 y T_1.

4-8 LA MÁQUINA TÉRMICA Y LA FRIGORÍFICA

Un sistema según el ciclo de Carnot es el prototipo de todas las *máquinas térmicas* cíclicas. La característica común de tales dispositivos es que reciben un flujo de calor a una o más temperaturas elevadas, realizan trabajo sobre el medio exterior y entregan calor a una temperatura algo más baja.

Cuando una sustancia de trabajo realiza un proceso cíclico, no se producen cambios en su energía interna en ningún ciclo completo y según el primer principio el flujo neto de calor Q que recibe la sustancia en cualquier ciclo completo es igual al trabajo W realizado por la máquina por ciclo. Así pues, si Q_2 y Q_1 son las magnitudes absolutas de los flujos caloríficos que recibe y cede la sustancia de trabajo por ciclo, el flujo neto de calor Q por ciclo será

$$Q = Q_2 - Q_1.$$

Y el trabajo neto W por ciclo será, por tanto,

$$W = Q = Q_2 - Q_1. \tag{4-48}$$

El *rendimiento térmico* η de una máquina se define como la relación entre el trabajo externo W y el calor *recibido* Q_2:

$$\eta \equiv \frac{W}{Q_2} = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2}. \tag{4-49}$$

El trabajo externo es «lo que ganamos»; el calor entregado es «lo que pagamos por él». Por supuesto, que el calor Q_1 expulsado es, en cierto sentido, una parte de la energía que entrega la máquina, pero ordinariamente se pierde (por ejemplo, los gases de escape de un motor de automóvil, o contribuye a la «polución térmica» del medio ambiente) y no tiene valor económico. Si el calor expulsado se aprovechara como una parte de lo que produce la máquina, el rendimiento sería siempre del 100 %. La definición del rendimiento como el trabajo exterior dividido por el calor absorbido se aplica a cualquier tipo de máquina térmica y no está restringida a una máquina de Carnot.

Si la sustancia de trabajo es un gas ideal, ya hemos demostrado que para un ciclo de Carnot

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

El rendimiento térmico es, pues,

$$\eta = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2}, \tag{4-50}$$

o

$$\eta = \frac{T_2 - T_1}{T_2}. \tag{4-51}$$

El rendimiento térmico, por tanto, depende sólo de las temperaturas T_2 y T_1. En la sección 5-2 demostraremos que el rendimiento térmico de cualquier ciclo de Carnot viene dado por la expresión anterior, cualquiera que sea la naturaleza de la sustancia de trabajo.

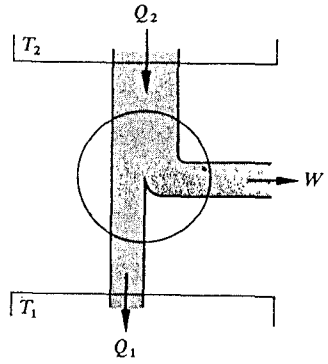


Fig. 4-7 Diagrama esquemático de los flujos en una máquina térmica.

Es útil representar la operación de toda máquina térmica mediante un diagrama esquemático como el de la fig. 4-7. La sección del «tubo» que viene de la fuente caliente es proporcional a la cantidad de calor Q_2, la sección del tubo que va a la fuente de menor temperatura, es proporcional a Q_1 y la

del tubo que sale de la parte lateral de la máquina es proporcional al trabajo mecánico W. El círculo es solamente una forma esquemática de representar la máquina. La meta del proyectista de máquinas térmicas es conseguir que la sección del «tubo de trabajo» sea lo mayor posible y la del tubo de calor cedido lo más pequeña posible para un flujo determinado de calor procedente de la fuente de calor.

Debemos mencionar que Carnot no hubiera construido su diagrama de flujo en la forma indicada en la fig. 4-7. En tiempos de Carnot se creía que el «calor» era una especie de fluido indestructible, y, por tanto, los tubos Q_2 y Q_1 hubieran tenido la misma sección. ¿Qué significado habría tenido entonces el tubo W? Se pensaba que el trabajo W podía obtenerse de un flujo de calor «cuesta abajo», del mismo modo que también se obtenía de un flujo de agua que pasaba por una turbina desde un nivel alto a otro inferior. El agua que entra en la turbina es igual a la que sale y el trabajo mecánico se realiza a expensas de la disminución de energía potencial del agua. Sin embargo, a pesar de sus ideas erróneas respecto a la naturaleza del calor, Carnot obtuvo la expresión correcta del rendimiento del ciclo ideado por él.

Si el ciclo de Carnot de la fig. 4-6 se recorriera en sentido contrario al de las agujas del reloj, todas las flechas de las figs. 4-6 y 4-7 se invertirían y como todos los procesos del ciclo son reversibles (en el sentido termodinámico), no cambiarían los *valores absolutos* de Q_2, Q_1 y W. El calor Q se extraería ahora de la fuente fría, *se realizaría* el trabajo W sobre el sistema y el calor Q_2 igual a $W + Q_1$ se cedería a la fuente caliente. Tenemos ahora una *máquina frigorífica de Carnot* o una *bomba de calor* en vez de la clásica de Carnot. Es decir, se extrae calor de un sistema a baja temperatura (el interior de un refrigerador doméstico, por ejemplo, o de la atmósfera o el suelo en el caso de una bomba de calor utilizada para la calefacción de una casa), se realiza trabajo mecánico (mediante el motor que hace funcionar el refrigerador) y a la fuente caliente se cede una cantidad de calor igual a la suma del calor extraído de la fuente fría, más el trabajo mecánico.

El resultado útil del funcionamiento de una máquina frigorífica es extraer una cantidad de calor Q_1 de la fuente fría; esto es lo que «ganamos». Lo que pagamos es el trabajo que se le entrega, W. Cuanto mayor sea la razón de la ganancia, a lo que pagamos, mejor será la máquina frigorífica. Una máquina frigorífica es apreciada por su rendimiento o *coeficiente de eficiencia*, c, que definimos como la razón de Q_1 a W. Nuevamente, empleando la ecuación (4-48), podemos escribir

$$c \equiv \frac{Q_1}{W} = \frac{Q_1}{Q_2 - Q_1}. \tag{4–52}$$

El coeficiente de eficiencia de una máquina frigorífica, a diferencia del rendimiento de una máquina térmica, puede ser mucho mayor que el 100 %.

La definición anterior del coeficiente de eficiencia se aplica a cualquier refrigerador, opere o no como ciclo de Carnot. Para un refrigerador de Carnot, $Q_2/Q_1 = T_2/T_1$ y

$$c = \frac{T_1}{T_2 - T_1}. \tag{4–53}$$

PROBLEMAS

4-1 La energía interna específica de un gas de van der Waals se expresa por

$$u = c_v T - \frac{a}{v} + \text{constante}.$$

(a) Representar gráficamente una superficie u-T-v suponiendo que c_v es una constante. (b) Demostrar que para un gas de van der Waals,

$$c_P - c_v = R \frac{1}{1 - \dfrac{2a(v-b)^2}{RTv^3}}.$$

4-2 La ecuación de estado de cierto gas es $(P + b)v = RT$ y su energía interna específica viene dada por $u = aT + bv + u_0$. (a) Encontrar c_v. (b) Demostrar que $c_P - c_v = R$. (c) Utilizando la ecuación (4-8), demostrar que $Tv^{R/c_v} = \text{constante}$.

4-3 La energía interna específica de una sustancia puede expresarse por

$$u - u_0 = 3T^2 + 2v,$$

en unidades apropiadas. (a) Hacer un diagrama u-T-v para esta sustancia. (b) Calcular la variación de temperatura experimentada por la sustancia si se le suministran 5 unidades de calor a volumen constante. Mostrar este proceso en el diagrama u-T-v. ¿Puede determinarse con los datos que se tienen el cambio de temperatura de la sustancia en una disminución adiabática del volumen del 20 %? Si es posible, calcúlese. Si no es así, indíquese la información adicional que se necesita.

4-4 A temperaturas superiores a 500 K, el valor de c_P para el cobre puede aproximarse por una relación lineal de la forma $c_P = a + bT$. (a) Determinar lo más exactamente posible a partir de la fig. 3-10 los valores de a y b. (b) Calcular la variación de entalpía específica que experimenta el cobre a la presión de 1 atm al aumentar la temperatura de 500 a 1200 K.

4-5 Demostrar que $\left(\dfrac{\partial h}{\partial P}\right)_T = -c_P \left(\dfrac{\partial T}{\partial P}\right)_h$.

4-6 Demostrar que $\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_P = c_P - P\beta v$.

4-7 Comparar las magnitudes de los términos c_P y $P\beta v$ del problema anterior: (a) para el cobre a 600 K y 1 atm y (b) para un gas ideal para el cual $c_P = 5R/2$. (c) Cuando se entrega calor a un gas ideal en un proceso isobárico ¿qué fracción pasa a incrementar su energía interna? (d) ¿Y qué fracción se invierte en aumentar su energía interna cuando se le suministra calor al cobre en un proceso isobárico?

4-8 (a) Demostrar que la entalpía específica del gas del problema 4-2 puede escribirse en la forma $h = (a + R)T +$ constante. (b) Determinar c_P. (c) Utilizando la ecuación (4-16), demostrar que $T(P + b)^{-R/c_P} =$ constante. (d) Demostrar que $(\partial h/\partial v)_P = c_P T/v$.

4-9 Deducir expresiones análogas a las ecuaciones (4-18) y (4-19) para h en función de P y v.

4-10 Completar las deducciones de las ecuaciones (4-22) a (4-25).

4-11 Un gas ideal, para el cual $c_v = 5R/2$ pasa desde el punto a al b de la fig. 4-8 por los tres caminos *a-c-b*, *a-d-b* y *a-b*. Sea $P_2 = 2P_1$, $v_2 = 2v_1$. (a) Calcular la cantidad de calor entregada al gas, por mol, en cada uno de los tres procesos. Expresar el resultado en función de R y T_1. (b) Calcular el calor molar del gas, en función de R, durante la transformación *a-b*.

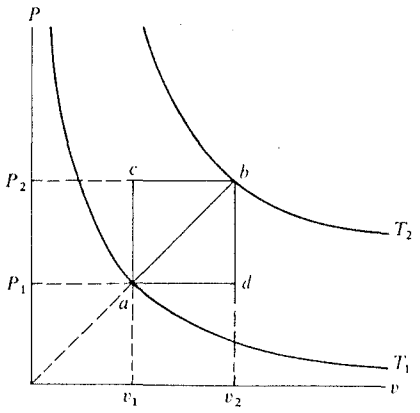


Figura 4-8

4-12 Para un gas de van der Waals que obedece a la ecuación de la energía del problema 4-1, demostrar que

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s = \frac{\gamma}{v\kappa}\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_s.$$

4-13 Para una sustancia paramagnética que obedece a la ley de Curie, la energía interna es función exclusiva de T. Demostrar que: (a) $d'Q = C_M\, dT - \mathcal{H}\, dM$; (b) $d'Q = C_{\mathcal{H}}\, dT - M\, d\mathcal{H}$; y (c) $C_{\mathcal{H}} - C_M = M\mathcal{H}/T$.

4-14 Para un sistema mono-dimensional demostrar que: (a) $C_L = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_L$;

(b) $C_{\mathcal{F}} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{\mathcal{F}}$ y (c) $C_L\left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial L}\right)_S = C_{\mathcal{F}}\left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial L}\right)_T$.

4-15 Demostrar para un gas ideal que: (a) $\left(\frac{\partial u}{\partial P}\right)_T = 0$ y (b) $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_u = 0$.

4-16 Supongamos que uno de los recipientes del aparato de Joule de la fig. 4-1 contiene n_A moles de un gas de van der Waals y el otro contiene n_B moles, ambos a la temperatura inicial T_1. El volumen de cada recipiente es V. Hallar la expresión que da la variación de temperatura cuando se abre la llave y se alcanza un nuevo estado de equilibrio. Despreciar cualquier pérdida de calor de los recipientes. Verificar la solución para los casos en que $n_A = n_B$ y cuando $n_B = 0$, teniendo en cuenta la ecuación 4-26. Suponer la ecuación de la energía del problema 4-1.

4-17 (a) Demostrar que para un gas ideal $h - h_0 = c_P(T - T_0)$ y (b) representar gráficamente una superficie *h-P-T* para un gas ideal.

4-18 Suponer la ecuación de la energía dada en el problema 4-1. (a) Determinar la expresión del coeficiente Joule η de un gas de van der Waals. (b) Determinar la expresión de la entalpía de un gas de van der Waals en función de v y T. (c) Determinar la expresión del coeficiente Joule-Thomson μ para un gas de van der Waals. (d) Demostrar que las expresiones obtenidas en (a) y (c) se reducen a las de un gas ideal si $a = b = 0$. [*Sugerencia:* Véase el problema 2-22.]

4-19 Demostrar que $\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T = -\mu c_P$, (b) $\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_v = c_P\left[1 - \frac{\beta\mu}{\kappa}\right]$, (c) $\left(\frac{\partial h}{\partial v}\right)_T = \frac{\mu c_P}{v\kappa}$,

(d) $\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_h = \frac{\mu}{(v\kappa - \mu v\beta)}$.

4-20 Para un gas ideal demostrar que en un proceso adiabático reversible: (a) $TP^{(\gamma-1)/\gamma} =$ constante y (b) $Tv^{(\gamma-1)} =$ constante.

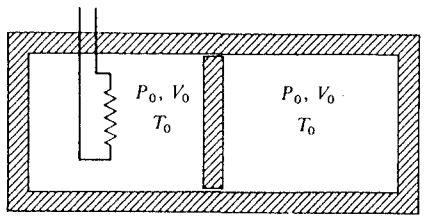


Figura 4-9

4-21 La fig. 4-9 representa un cilindro con paredes térmicamente aisladas, con un émbolo móvil, sin rozamiento, también térmicamente aislado. A cada lado del émbolo hay n moles de un gas ideal. La presión inicial P_0, el volumen V_0 y la temperatura T_0 son las mismas a ambos lados del émbolo. El valor de γ para el gas es 1,50 y c_v es independiente de la temperatura. Mediante una resistencia eléctrica dentro del gas, del lado izquierdo del émbolo se suministra calor lentamente al gas de este lado. Esta porción de gas se expande y comprime el gas de la derecha hasta que su presión aumenta hasta 27 $P_0/8$. Expresar en función de n, c_v y T_0: (a) El trabajo realizado contra el gas de la derecha. (b) La temperatura final del mismo. (c) La temperatura final del gas de la izquierda. (d) La cantidad de calor que recibe este último gas.

4-22 En el período de compresión de un motor Diesel, se comprime el aire desde la presión atmosférica y temperatura ambiente hasta 1/15 aproximadamente de su volumen inicial. Hallar la temperatura final suponiendo que la compresión es adiabática reversible. (Tomar $\gamma_{\text{aire}} = 1{,}4$.)

4-23 (a) Demostrar que el trabajo realizado sobre un gas ideal para comprimirlo isotérmicamente es mayor que el necesario para comprimirlo adiabáticamente si el cambio de presión es el mismo en los dos procesos y (b) que el trabajo isotérmico es menor que el adiabático si el cambio de volumen es el mismo en los dos procesos. Como ejemplo numérico, tomar para la presión y volumen iniciales los valores 10^6 N m^{-2} y 0,5 m^3 kilomol^{-1} y hacer γ igual a 5/3. Calcular el trabajo necesario para cambiar el valor de la variable apropiada en un factor de 2. (c) Representar estos procesos en un diagrama P-V y explicar físicamente por qué el trabajo isotérmico debe ser superior al trabajo adiabático en la parte (a) y menor en la parte (b).

4-24 Un gas ideal para el cual $c_v = 3R/2$ ocupa un volumen de 4 m^3 a la presión de 8 atm y a 400 K. El gas se expande hasta la presión final de 1 atm. Calcular el volumen final y la temperatura, el trabajo realizado, el calor absorbido y la variación de energía interna, en cada una de las siguientes transformaciones: (a) expansión isotérmica reversible, (b) expansión adiabática reversible, (c) expansión en el vacío.

4-25 Un mol de un gas ideal pasa de $P = 1$ atm y $T = 273$ K a $P = 0{,}5$ atm y $T = 546$ K mediante un proceso isotérmico reversible seguido de un proceso isobárico reversible. Vuelve a su estado inicial por medio de un proceso isócoro reversible seguido de un proceso adiabático reversible. Suponer que $c_v = (3/2)R$. (a) Dibujar este ciclo en un diagrama P-V. (b) Para cada proceso y para todo el ciclo determinar la variación de T, V, P, W, Q, U y H. Convendría ordenar los resultados en una tabla. (c) Dibujar este ciclo en un diagrama V-T y en un diagrama U-V.

4-26 (a) Utilizar la ecuación (4-8) para deducir para un gas de van der Waals las ecuaciones correspondientes a las (4-38) y (4-40). (b) Calcular el trabajo de una expansión adiabática reversible por evaluación directa de $\int P\,dv$ utilizando la ecuación de la energía del problema 4-1.

4-27 La ecuación de estado para la energía radiante en equilibrio con la temperatura de las paredes de una cavidad de volumen V es $P = aT^4/3$. La ecuación de la energía es $U = aT^4V$. (a) Demostrar que el calor suministrado al duplicar isotérmicamente el volumen de la cavidad es $4aT^4V/3$. (b) Utilizar la ecuación (4-3) para mostrar que en un proceso adiabático VT^3 es constante.

4-28 Representar un ciclo de Carnot para un gas ideal en: (a) un diagrama u-v; (b) un diagrama u-T; (c) un diagrama u-h; (d) un diagrama P-T.

4-29 Representar cualitativamente un ciclo de Carnot: (a) en el plano V-T de un gas ideal; (b) en el plano P-V de un líquido en equilibrio con su vapor; (c) en el plano $\mathcal{E}$-Z de una pila electrolítica reversible cuya fem es función exclusiva de T y se supone que las adiabáticas reversibles poseen una pendiente positiva constante.

4-30 Una máquina de Carnot opera entre dos fuentes de calor a temperaturas de 400 K y 300 K. (a) Si la máquina recibe 1200 Kcal de la fuente de 400 K en cada ciclo, ¿cuántas Kcal cede a la fuente de 300 K? (b) Si la máquina trabaja como refrigerador (es decir, a la inversa) y recibe 1200 Kcal de la fuente de 300 K ¿cuántas Kcal cede a la fuente de 400 K? (c) ¿Cuánto trabajo realiza la máquina en cada caso?

4-31 (a) Demostrar que para las máquinas de Carnot que trabajan entre fuentes calientes de igual temperatura y fuentes frías de diferentes temperaturas, la máquina que opera con la máxima diferencia de temperatura es la de mayor rendimiento. (b) ¿La forma más eficaz de incrementar el rendimiento de una máquina de Carnot consiste en incrementar la temperatura de la fuente caliente, manteniendo constante la temperatura de la fría o viceversa? (c) Repetir las partes (a) y (b) para determinar el coeficiente de eficiencia óptimo de un refrigerador de Carnot.

4-32 Deducir una relación entre el rendimiento de una máquina de Carnot y el coeficiente de eficiencia de la misma máquina si opera como refrigerador. ¿Una máquina de Carnot de rendimiento muy elevado es particularmente apropiada como refrigerador? Razonar la respuesta.

4-33 La sustancia de trabajo de una máquina de Carnot es un gas ideal para el cual $c_v = 3R/2$. Durante la expansión isotérmica el volumen se duplica. La relación entre el volumen final y el volumen inicial en la expansión adiabática es 5,7. El trabajo suministrado por la máquina en cada ciclo es 9×10^5 J. Calcular las temperaturas de las fuentes térmicas entre las cuales opera la máquina.

4-34 Calcular el rendimiento y el coeficiente de eficiencia de los ciclos indicados en: (a) el problema 3-26 y (b) el problema 3-27.

4-35 Como sustancia de trabajo de un ciclo de Carnot se utiliza una pila electrolítica. En el intervalo apropiado de temperatura, la ecuación de estado de la pila es $\mathcal{E} = \mathcal{E}_0 - \alpha(T - T_0)$, en donde $\alpha > 0$ y $T > T_0$. La ecuación de la energía es

$$U - U_0 = \left(\mathcal{E} - T\frac{d\mathcal{E}}{dT}\right)Z + C_Z(T - T_0)$$

en donde C_Z es la capacidad calorífica a Z constante, que se supone constante, y Z es la carga que fluye a través de la pila. (a) Representar el ciclo de Carnot en un diagrama $\mathcal{E} - Z$ e indicar el sentido en que opera el ciclo como máquina. (b) Utilizar la expresión del rendimiento de un ciclo de Carnot para demostrar que la carga transferida en los procesos isotérmicos debe tener la misma magnitud.

4-36 Hay que refrigerar un edificio con una máquina de Carnot funcionando a la inversa (máquina frigorífica de Carnot). La temperatura exterior es de 35°C (95°F) y la temperatura interior del edificio de 20°C (68°F). (a) Si la máquina se acciona por un motor eléctrico de 12×10^3 watt, ¿cuánto calor se extrae del edificio por hora? (b) El motor se alimenta con la electricidad producida en una central térmica formada por una máquina de Carnot que funciona entre fuentes a temperaturas de 500°C y 35°C. La electricidad (transmitida por una línea de 5 ohm) se recibe a 220 volt. Los motores que operan el refrigerador y el generador en la térmica tienen cada uno un rendimiento del 90 %. Determinar el número de unidades de refrigeración obtenidas por unidad de calor suministrada. (c) ¿Cuánto calor debe suministrarse, por hora, en la central? (d) ¿Cuánto calor se elimina por hora en la central?

4-37 Se han ideado ciclos de refrigeración para la calefacción de edificios. El calor se absorbe del suelo por un fluido que circula en tubos enterrados y se cede a temperatura más alta en el interior del edificio. Si una máquina frigorífica de Carnot se utilizara de este modo operando entre una temperatura exterior de 0°C y una interior de 20°C, ¿cuántos kilowatt-hora de calor se suministrarían al edificio por cada kilowatt-hora de energía eléctrica necesario para operar el refrigerador?

4-38 La temperatura de un refrigerador doméstico es 5°C y la de la habitación donde está localizado 20°C. El flujo de calor que entra en el refrigerador procedente de la habitación cada 24 horas es aproximadamente de 3×10^6 J (bastante para fundir unos 10 kilogramos de hielo) y este calor debe eliminarse del refrigerador para que se mantenga frío. Si el refrigerador tiene una eficiencia que es el 60 % de la de una máquina de Carnot que opera entre fuentes de temperaturas de 5°C y 20°C, ¿qué potencia en watt exige su funcionamiento? Comparar el coste diario a 3 céntimos de dólar por kilowatt-hora con el coste de 10 kg de hielo (unos 75 céntimos de dólar).

4-39 Una ecuación de estado aproximada para un gas es $P(v - b) = RT$, en donde b es una constante. La energía interna específica de un gas que obedece a esta ecuación de estado es $u = c_v T +$ constante. (a) Demostrar que el calor específico a presión constante de este gas es igual a $c_v + R$. (b) Demostrar que la ecuación de un proceso adiabático reversible es $P(v - b)^\gamma =$ constante. (c) Demostrar que el rendimiento de un ciclo de Carnot que utilice este gas como sustancia de trabajo es el mismo que el de un gas ideal, suponiendo que $(\partial u/\partial v)_T = 0$.

Capítulo 5

La entropía y el segundo principio de la termodinámica

5-1 EL SEGUNDO PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA
5-2 TEMPERATURA TERMODINÁMICA
5-3 ENTROPÍA
5-4 CÁLCULO DE LAS VARIACIONES DE ENTROPÍA EN PROCESOS REVERSIBLES
5-5 DIAGRAMAS DE TEMPERATURA-ENTROPÍA
5-6 VARIACIONES DE ENTROPÍA EN PROCESOS IRREVERSIBLES
5-7 PRINCIPIO DEL AUMENTO DE ENTROPÍA
5-8 LOS ENUNCIADOS DE CLAUSIUS Y KELVIN-PLANCK DEL SEGUNDO PRINCIPIO

5-1 EL SEGUNDO PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA

La fig. 5-1 muestra tres sistemas distintos, cada uno de ellos incluido en una envoltura rígida adiabática. En (a) un cuerpo a la temperatura T_1 está en contacto térmico con una fuente caliente grande a una temperatura más alta T_2. En (b) un volante giratorio arrastra un generador que envía corriente eléctrica a través de una resistencia sumergida en la fuente caliente. En (c) un gas está confinado en la porción izquierda del recinto mediante un diafragma; el resto del recinto está vacío. La experiencia nos dice que en (a) se produce un flujo de calor que va de la fuente al cuerpo y que, finalmente, éste adquirirá la temperatura T_2 de la fuente. (La capacidad calorífica de ésta es tan grande que su temperatura no cambiará apreciablemente porque un flujo de calor entre o salga de él.) En (b) el volante acabará por alcanzar el reposo. Sobre la resistencia se realizará un trabajo disipativo y habrá un flujo de calor de ella hacia la fuente, igual en magnitud a la energía cinética original del volante. Si se perfora el diafragma de (c), el gas realizará una expansión libre en la región vacía y alcanzará un nuevo estado de equilibrio, con un volumen mayor y una presión menor. En cada uno de estos procesos la energía total del sistema, incluyendo la energía cinética del volante de (b), permanece constante.

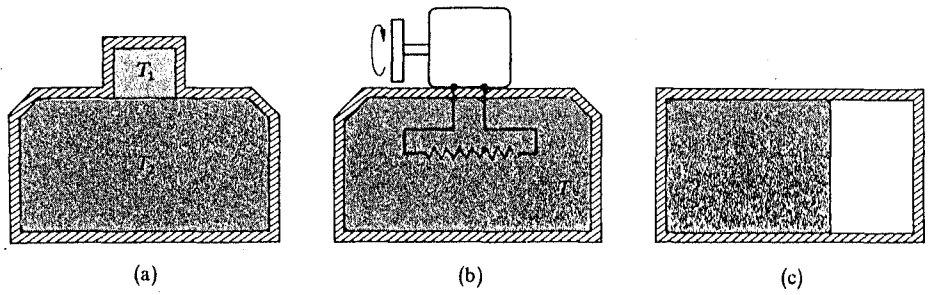


Fig. 5-1 (a) Flujo reversible de calor entre un cuerpo a temperatura T_1 y una fuente grande a temperatura superior T_2. (b) Un volante giratorio acciona un generador que envía una corriente eléctrica a través de una resistencia sumergida en un calorímetro. (c) Cuando se perfora el diafragma, el gas de la porción izquierda del recinto realiza una expansión libre en la región de la derecha donde existe el vacío.

Supongamos ahora que partimos de los estados finales de los procesos anteriores experimentados por los tres sistemas e imaginemos que los procesos tienen lugar en sentido inverso. En el primer ejemplo, el cuerpo originalmente a la misma temperatura que la fuente se enfriaría espontáneamente hasta restaurar su temperatura original. En el segundo, se produciría un flujo de calor de la fuente hacia la resistencia y ésta produciría una corriente a través del generador (que ahora actuaría como motor) y el volante se pondría en rotación con su original energía cinética. En el tercer ejemplo el propio gas se comprimiría hacia atrás recuperando su volumen original.

Todos sabemos que no ocurren estos procesos inversos. Pero ¿por qué? La energía total de cada uno de los sistemas se mantendría constante en la transformación inversa y no se violaría el primer principio de conservación de la energía. Por lo tanto, debe existir otro principio natural, además del primer principio y que no se deduce de él, que determina el *sentido* en que se producen los procesos naturales. Este es el *segundo principio de la termodinámica.* Lo mismo que el primero, es una generalización de la experiencia y establece que ciertos procesos como los señalados anteriormente, a modo de ejemplo, son esencialmente procesos unidireccionales y tienen lugar, por tanto, en un sólo sentido.

Estos tres procesos imposibles se han tomado como ejemplos porque a primera vista parecen diferir completamente entre sí. El primero, un sistema compuesto a temperatura uniforme, se separa espontáneamente en dos partes a distinta temperatura. En el segundo, un cuerpo pide calor y aparece la energía cinética equivalente. En el tercero, disminuye el volumen de una porción aislada de gas y su presión aumenta. Pueden señalarse muchos otros ejemplos. En el campo de la química, por ejemplo, pueden colocarse en un recipiente hidrógeno y oxígeno gaseoso en proporciones adecuadas e iniciarse la reacción mediante una chispa. Si el sistema está limitado por paredes rígidas y adiabáticas, la energía interna del sistema no se modifica durante la reacción. Después de realizada la reacción, el sistema consiste en vapor de agua a alta temperatura y presión. Pero la experiencia muestra que el vapor de agua no puede disociarse espontáneamente en hidrógeno y oxígeno a una temperatura y presión menores.

¿Podemos hallar alguna característica común a todos estos diferentes procesos imposibles? Si se dan dos estados de un sistema aislado que tienen igual energía interna ¿podemos hallar un criterio que determine cuál es el posible estado inicial y cuál el posible estado final de una transformación que tenga lugar en el sistema? ¿Cuáles son las condiciones en que no pueda producirse ningún proceso, es decir, en que el sistema está en equilibrio? Podrían contestarse estas preguntas si existiera alguna propiedad del sistema, es decir, alguna función de estado del sistema que tuviera un valor diferente al comienzo y al final de una transformación posible. Esta función no puede ser la energía, puesto que es constante. Sin embargo, puede encontrarse una función que tenga esta propiedad. Clausius* fue el primero en establecerla y se denomina *entropía* del sistema. Al igual que la energía interna, es función

* Rudolph J. E. Clausius, físico alemán (1822-1888).

del estado del sistema únicamente, y como demostraremos luego, en cualquier proceso posible que tenga lugar en un sistema aislado, esta función aumenta o permanece constante. El segundo principio puede enunciarse, en función de la entropía, de la manera siguiente:

No se producirán transformaciones en las cuales la entropía de un sistema aislado disminuya/ o lo que es igual, en cualquier transformación que se produzca en un sistema aislado, la entropía del sistema aumenta o permanece constante.

Además, si un sistema aislado se encuentra en un estado tal que su entropía tiene un valor máximo, cualquier cambio de estado debe necesariamente implicar una disminución de la entropía y, por lo tanto, dicho cambio no se podrá producir. La condición necesaria de equilibrio de un sistema aislado es, por lo tanto, que su entropía sea máxima.

Obsérvese que los enunciados anteriores se aplican únicamente a sistemas aislados. La entropía de un sistema no aislado puede disminuir en un proceso real, pero siempre deberá ocurrir que la entropía de otros sistemas con los cuales el primero interactúa, aumente por lo menos en igual proporción.

Hemos enunciado el segundo principio sin definir la entropía. En las secciones siguientes desarrollaremos el concepto de entropía a partir primero de las propiedades del ciclo de Carnot y a continuación calcularemos las variaciones de entropía en procesos reversibles e irreversibles. Después de exponer el significado físico de la producción de entropía presentaremos algunos otros enunciados equivalentes al segundo principio.

5-2 TEMPERATURA TERMODINÁMICA

Antes de proceder al desarrollo del concepto de entropía, utilizaremos el ciclo de Carnot para definir la temperatura termodinámica. En el capítulo 1 se introdujo el símbolo T para representar la temperatura en la escala termométrica del gas ideal y se dijo que más adelante se demostraría que era igual a la temperatura termodinámica. Volvamos, por tanto, al símbolo θ tal como se usó en el capítulo 1, para designar una temperatura *empírica* definida en función de una propiedad termométrica arbitraria X, como la resistencia R de un termómetro de resistencia de platino o la presión P de un termómetro de hidrógeno a volumen constante.

En la fig. 5-2 se muestra el ciclo de Carnot para un sistema $PV\theta$ en el plano θ-V. La forma de las adiabáticas varía, naturalmente, de una sustancia a otra. Realicemos primeramente el ciclo *a-b-c-d-a*. En el proceso *a-b* hay un flujo de calor Q_2 que lo recibe el sistema procedente de una fuente a temperatura θ_2 y en el proceso *c-d* un flujo de calor menor, Q_1, que procedente del sistema lo recibe otra fuente a temperatura θ_1. Los flujos de calor son nulos en los procesos adiabáticos *b-c* y *d-a*. Como el sistema vuelve a su estado inicial en el punto *a*, no habrá cambio en su energía interna y según el primer principio, como $\Delta U = 0$, el trabajo W del ciclo es

$$W = |Q_2| - |Q_1|.$$

Esta es la única condición impuesta a Q_2 y Q_1 por el primer principio: el trabajo W del ciclo es igual a la diferencia entre las magnitudes absolutas de Q_2 y Q_1.

En la sección 5-1 se enunció el segundo principio en función de la entropía de un sistema, pero como no hemos definido todavía esta propiedad, comenzaremos con una consecuencia del segundo principio, en la que no interviene el concepto de entropía. Así, nuestro punto de partida será la afirmación de que **para dos temperaturas cualesquiera, θ_2 y θ_1, el cociente de las magnitudes de Q_2 y Q_1 en un ciclo de Carnot tiene el mismo valor para *todos* los sistemas, cualquiera que sea su naturaleza.** Es decir, la relación $|Q_2|/|Q_1|$ es función exclusiva de las temperaturas θ_2 y θ_1:

$$\frac{|Q_2|}{|Q_1|} = f(\theta_2, \theta_1). \tag{5-1}$$

La forma de la función f depende de la escala de temperaturas empírica particular en la cual se midan θ_1 y θ_2, pero no de la naturaleza del sistema que realiza el ciclo.

De lo anterior no debe inferirse que las cantidades de calor absorbidas y liberadas en un ciclo de Carnot se han medido experimentalmente para todos los sistemas posibles y para todos los posibles pares de temperaturas. La justificación de la afirmación anterior radica en la corrección de todas las conclusiones que de ella pueden deducirse.

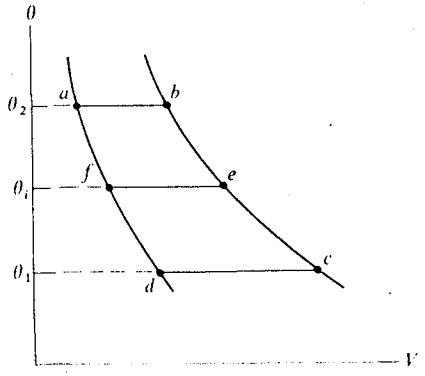


Fig. 5-2 Ciclos de Carnot representados en el plano θ-V. Las curvas *a-f-d* y *b-e-c* son adiabáticas reversibles.

La función $f(\theta_2, \theta_1)$ tiene una forma muy especial. Para verlo, supongamos que primero se realiza el ciclo *a-b-e-f-a* de la fig. 5-2, en el cual el proceso isotérmico *e-f* se encuentra a cierta temperatura θ_i, intermedia entre θ_1 y θ_2. Sea Q_2 el calor absorbido a la temperatura θ_2 y Q_i el calor cedido a la temperatura θ_i. Se cumplirá

$$\frac{|Q_2|}{|Q_i|} = f(\theta_2, \theta_i). \tag{5-2}$$

Realicemos ahora el ciclo *f-e-c-d-f*, entre las temperaturas θ_i y θ_1, y sea Q_i el calor absorbido en este ciclo en el proceso *f-e*, igual al cedido en el ciclo anterior en el proceso *e-f*. Por tanto, si Q_1 es el calor cedido a la temperatura θ_1,

$$\frac{|Q_i|}{|Q_1|} = f(\theta_i, \theta_1). \tag{5-3}$$

Multiplicando las ecuaciones (5-2) y (5-3) resulta

$$\frac{|Q_2|}{|Q_i|} \cdot \frac{|Q_i|}{|Q_1|} = \frac{|Q_2|}{|Q_1|} = f(\theta_2, \theta_i) \cdot f(\theta_i, \theta_1)$$

y, por tanto, según la ecuación (5-1),

$$f(\theta_2, \theta_1) = f(\theta_2, \theta_i) \cdot f(\theta_i, \theta_1).$$

Como el primer miembro es sólo función de θ_2 y θ_1, lo mismo debe cumplirse en el segundo miembro. La forma de la función f debe, pues, ser tal que el producto del segundo miembro no contenga a θ_i y esto es posible si

$$f(\theta_2, \theta_i) = \frac{\phi(\theta_2)}{\phi(\theta_i)}, \qquad f(\theta_i, \theta_1) = \frac{\phi(\theta_i)}{\phi(\theta_1)}.$$

Es decir, aunque $f(\theta_2, \theta_i)$ es función de *ambas* temperaturas θ_2 y θ_i y $f(\theta_i, \theta_1)$ es función de θ_i y θ_1, la función f debe tener una forma especial, tal que resulta ser igual a la relación de dos funciones ϕ, en donde $\phi(\theta_2)$, $\phi(\theta_i)$ y $\phi(\theta_1)$ son funciones exclusivas de las temperaturas empíricas θ_2, θ_i y θ_1 respectivamente.

La forma de la función ϕ depende, pues, de la escala de temperatura empírica elegida, pero no de la naturaleza de la sustancia que realiza el ciclo

de Carnot. Por tanto, para un ciclo realizado entre dos temperaturas cualesquiera θ_2 y θ_1,

$$\frac{|Q_2|}{|Q_1|} = \frac{\phi(\theta_2)}{\phi(\theta_1)}. \tag{5-4}$$

Kelvin, teniendo en cuenta que la relación $\phi(\theta_2)/\phi(\theta_1)$ es independiente de las propiedades de cualquier sustancia particular, propuso que la temperatura termodinámica T, correspondiente a la temperatura empírica θ, podía definirse mediante la ecuación

$$T = A\phi(\theta), \tag{5-5}$$

en donde A es una constante arbitraria.

Por tanto,

$$\frac{|Q_2|}{|Q_1|} = \frac{T_2}{T_1} \tag{5-6}$$

y la relación de las dos temperaturas termodinámicas es igual al cociente de las cantidades de calor absorbido y liberado cuando un sistema *cualquiera* realiza un ciclo de Carnot entre dos fuentes a estas temperaturas. En particular, si una de las fuentes se encuentra a la temperatura del punto triple T_3 y la otra se encuentra a cierta temperatura arbitraria T y si Q_3 y Q son los correspondientes flujos de calor,

$$\frac{|Q|}{|Q_3|} = \frac{T}{T_3}$$

y

$$T = T_3 \frac{|Q|}{|Q_3|}. \tag{5-7}$$

Si a T_3 se le asigna el valor numérico 273,16, la unidad correspondiente de T es 1 kelvin.

En principio, pues, una temperatura termodinámica puede determinarse realizando un ciclo de Carnot y midiendo los flujos de calor Q y Q_3 que juegan el papel de una propiedad termométrica arbitraria X.

Obsérvese que la forma de la función $\phi(\theta)$ no necesita ser conocida para determinar experimentalmente el valor de T, aunque en la sección 6-11 demostraremos cómo puede determinarse esta función a partir de las propiedades de la sustancia termométrica utilizada en la definición de la temperatura empírica θ.

Como los valores absolutos de los flujos de calor son necesariamente positivos, de la ecuación (5-6) resulta que la temperatura termodinámica o Kelvin es también necesariamente positiva. Esto es equivalente a afirmar que existe un *cero absoluto* de temperatura termodinámica y que ésta no puede ser negativa.*

En la sección 4-7 analizamos un ciclo de Carnot para el caso especial de un gas ideal. Aunque los resultados se expresaron en función de la temperatura termodinámica T, esta temperatura no había sido definida en aquel momento y en sentido estricto deberíamos haber utilizado la temperatura θ del gas definida por la ecuación (1-4). Por tanto, si definimos un gas ideal como aquel cuya ecuación de estado es

$$Pv = R\theta,$$

y para el cual

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_\theta = 0,$$

el análisis de la sección 4-7 nos conduce al resultado

$$\frac{\theta_2}{\theta_1} = \frac{|Q_2|}{|Q_1|}.$$

Resulta así, que la relación entre dos temperaturas del termómetro de gas ideal es igual al cociente de las correspondientes temperaturas termodinámicas. Esto justifica la sustitución de θ por T en los capítulos anteriores.

5-3 ENTROPÍA

En la sección anterior, la relación entre las temperaturas T_2 y T_1 y los flujos de calor Q_2 y Q_1 de un ciclo de Carnot, se expresó en función de los valores absolutos $|Q_2|$ y $|Q_1|$. Sin embargo, como Q_2 es un flujo de calor que *recibe* el sistema y Q_1 es un flujo de calor que *cede* el sistema, sus signos son contrarios y, por tanto, para un ciclo de Carnot, podemos escribir

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

o también

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0.$$

* Véase, no obstante, la sección 13-5.

Consideremos ahora un proceso cíclico reversible arbitrario como el representado por la curva cerrada de la fig. 5-3. El resultado neto de tal proceso puede aproximarse tanto como se desee mediante un gran número de pequeños ciclos de Carnot, verificados todos en el mismo sentido. Aquellas porciones adiabáticas de los ciclos que coincidan, se verifican dos veces en sentidos opuestos y se neutralizan. El resultado sobresaliente es la línea de trazo grueso en zig-zag. A medida que los ciclos se hacen más pequeños se produce una mayor neutralización de las porciones adiabáticas, pero las porciones isotérmicas permanecen destacadas.

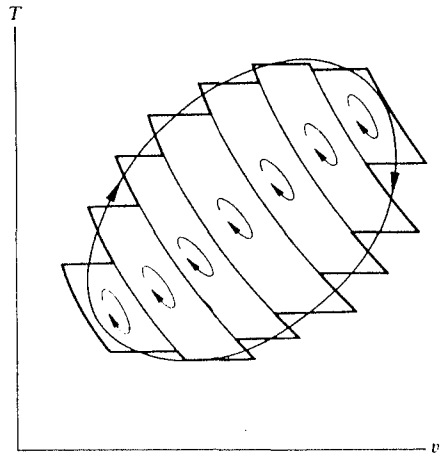


Fig. 5-3 Todo proceso cíclico reversible arbitrario puede aproximarse mediante cierto número de pequeños ciclos de Carnot.

Si uno de los ciclos pequeños se verifica entre las temperaturas T_2 y T_1 y los correspondientes flujos de calor son ΔQ_2 y ΔQ_1, se cumplirá para este ciclo,

$$\frac{\Delta Q_1}{T_1} + \frac{\Delta Q_2}{T_2} = 0$$

y cuando se sumen todos estos términos, para todos los ciclos, resulta

$$\sum \frac{\Delta Q_r}{T} = 0.$$

El subíndice «r» es un recordatorio de que el resultado anterior es válido sólo para ciclos *reversibles*.

En el límite, cuando los ciclos se hacen más estrechos, los procesos en zig-zag se aproximan cada vez más al proceso cíclico original. La suma puede entonces sustituirse por una integral y escribir para el proceso original,

$$\oint \frac{d'Q_r}{T} = 0. \tag{5–8}$$

Es decir, si el flujo de calor $d'Q_r$ en el sistema en cualquier punto se divide por la temperatura T del sistema en este punto y estos cocientes se suman en el ciclo completo, la suma es igual a cero. En algunos puntos del ciclo $d'Q_r$ es positivo y en otros negativo. La temperatura T es siempre positiva.* Las contribuciones negativas de la integral se neutralizan justamente con las contribuciones positivas.

Como la integral de cualquier diferencial exacta, tal como dV o dU alrededor de una trayectoria cerrada es cero, vemos a partir de la ecuación (5-8) que aunque $d'Q_r$ no es una diferencial exacta, la relación $d'Q_r/T$ sí que lo es. Por tanto, puede definirse una *propiedad S* de un sistema cuyo valor depende sólo del estado del sistema y cuya diferencial dS es

$$dS \equiv \frac{d'Q_r}{T}. \tag{5–9}$$

Por tanto, en cualquier proceso cíclico,

$$\oint dS = 0. \tag{5–10}$$

Otra propiedad de una diferencial exacta es que su integral entre dos estados cualesquiera de equilibrio es la misma para todas las trayectorias entre dichos estados. Por tanto, para *cualquier* trayectoria entre los estados a y b,

$$\int_a^b dS = S_b - S_a. \tag{5–11}$$

La propiedad S se denomina *entropía* del sistema. La unidad MKS de entropía es evidentemente 1 joule por kelvin (1 J K^{-1}). La entropía es una propiedad extensiva y definiremos la *entropía específica* s como la entropía por mol o por unidad de masa:

$$s = \frac{S}{n}, \qquad \text{o} \qquad s = \frac{S}{m}.$$

* Véase, no obstante, la sección 13-5.

Las ecuaciones (5-9) o (5-11) definen sólo *diferencias* de entropía. Más adelante veremos, en la sección 7-7, que es posible asignar un valor absoluto a la entropía de ciertos sistemas; pero sobre la base de las ecuaciones anteriores, la entropía de un sistema siempre queda determinada a menos de una constante arbitraria.

5-4 CÁLCULO DE LAS VARIACIONES DE ENTROPÍA EN PROCESOS REVERSIBLES

En todo proceso adiabático $d'Q = 0$ y, por tanto, en todo proceso *adiabático reversible*,

$$d'Q_r = 0 \qquad \text{y} \qquad dS = 0.$$

La entropía de un sistema es, pues, constante en los procesos adiabáticos reversibles; tales procesos se llaman *isoentrópicos*. Esto justifica el uso del subíndice s en los capítulos anteriores para designar un proceso adiabático reversible.

En un proceso *isotérmico reversible* la temperatura T permanece constante y puede sacarse fuera del signo integral. La variación de entropía de un sistema en un proceso reversible isotérmico finito es, por tanto,

$$S_b - S_a = \int_a^b \frac{d'Q_r}{T} = \frac{1}{T}\int_a^b d'Q_r = \frac{Q_r}{T}. \tag{5–12}$$

Para realizar este proceso el sistema se pone en contacto con una fuente de calor a una temperatura que difiera en un infinitésimo (en más o en menos) de la que posea el sistema. Si la temperatura de la fuente es infinitesimalmente mayor que la del sistema, éste recibe un flujo de calor Q_r positivo, $S_b > S_a$, y la entropía del sistema *aumenta*. Si es infinitesimalmente inferior, el sistema *cede* un flujo de calor, Q_r es negativo y la entropía del sistema *disminuye*.

Un ejemplo común de proceso isotérmico reversible es un cambio de fase a presión constante durante el cual también permanece constante la temperatura. El flujo de calor intercambiado por el sistema por unidad de masa o por mol es igual al calor de transformación l y la variación de entropía (específica) es simplemente

$$s_2 - s_1 = l/T. \tag{5–13}$$

Por ejemplo, el calor latente de transformación del cambio de fase agua líquida-agua vapor a la presión atmosférica y a la temperatura (aproximada) de 373 K

es $l_{23} = 22{,}6 \times 10^5$ J kg^{-1}. La entropía específica del vapor excede a la del líquido en

$$s''' - s'' = \frac{l_{23}}{T} = \frac{22{,}6 \times 10^5 \text{ J kg}^{-1}}{373 \text{ K}} = 6060 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

En muchos procesos la absorción o cesión reversible de calor va acompañada de un cambio de temperatura y la determinación de la correspondiente variación de entropía requiere calcular la integral

$$\int \frac{d'Q_r}{T}.$$

Si el proceso se produce a volumen constante, por ejemplo, y no hay cambio de fase, el flujo de calor por unidad de masa o por mol es igual a $c_v\, dT$ y

$$(s_2 - s_1)_v = \int_{T_1}^{T_2} c_v \frac{dT}{T}. \tag{5-14}$$

Si el proceso se verifica a presión constante, el flujo de calor vale $c_P\, dT$ y

$$(s_2 - s_1)_P = \int_{T_1}^{T_2} c_P \frac{dT}{T}. \tag{5-15}$$

El cálculo de estas integrales para un sistema determinado exige conocer c_v o c_P en función de T. En un intervalo de temperatura dentro del cual pueden considerarse constantes los calores específicos,

$$(s_2 - s_1)_v = c_v \ln(T_2/T_1), \tag{5-16}$$

$$(s_2 - s_1)_P = c_P \ln(T_2/T_1). \tag{5-17}$$

Para elevar la temperatura de T_1 a T_2 reversiblemente, se requiere un gran número de fuentes de calor con temperaturas $T_1 + dT$, $T_1 + 2\, dT$, ..., $T_2 - dT$, T_2. El sistema a la temperatura T_1 se pone en contacto con la fuente a la temperatura $T_1 + dT$ hasta que se alcanza el equilibrio térmico. El sistema, ahora a la temperatura $T_1 + dT$, se pone en contacto con la fuente a la temperatura $T_1 + 2\, dT$, etc., hasta que, finalmente, el sistema alcanza la temperatura T_2.

Como ejemplo, el valor de c_P para el agua líquida en el intervalo de temperatura comprendido entre $T_1 = 273$ K (0°C) y $T_2 = 373$ K (100°C) es $4{,}18 \times 10^3$ J kg^{-1} K^{-1} (supuesto constante). La entropía específica del agua líquida a 373 K excede pues a la correspondiente a 273 K en

$$(s_2 - s_1)_P = c_P \ln \frac{T_2}{T_1} = 4{,}18 \times 10^3 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1} \times \ln \frac{373}{273} = 1310 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

En todo proceso en que se verifica un flujo *reversible* de calor entre un sistema y su entorno, las temperaturas de ambos son esencialmente iguales y el flujo de calor intercambiado por los mismos es idéntico en cualquier punto, aunque de signo contrario, de tal modo que la variación neta de entropía del sistema más la del medio exterior es nula. (En un proceso isotérmico el entorno está constituido por una sola fuente. En un proceso en el cual cambia la temperatura del sistema, el entorno está formado por todas aquellas fuentes a temperaturas diferentes que intercambian calor con el sistema.) Como los sistemas y el medio exterior constituyen un *universo*, podemos decir que la entropía del universo permanece constante en cada cambio de estado, durante el cual sólo existe flujo de calor reversible.

Si los límites del sistema original se amplian hasta comprender las fuentes con las que intercambia calor, todos los flujos tienen lugar *dentro* de este sistema compuesto. No existe flujo de calor a través del límite ampliado y el proceso es adiabático para el sistema compuesto. Por tanto, podemos decir que los intercambios de calor *reversibles* que tienen lugar dentro de un sistema compuesto encerrado dentro de un límite adiabático no producen ningún cambio neto de entropía en el sistema compuesto.

5-5 DIAGRAMAS DE TEMPERATURA-ENTROPÍA

Como la entropía es una propiedad de un sistema, su valor en cualquier estado de equilibrio del mismo (aparte de una constante arbitraria) puede expresarse respecto de las variables que especifican el estado del sistema.

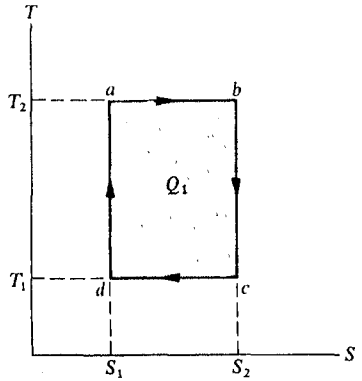


Fig. 5-4 Diagrama de temperatura-entropía de un ciclo de Carnot.

Así, para un sistema *PVT* la entropía puede expresarse en función de P y V, P y T o T y V. Por tanto, lo mismo que la energía interna, podemos considerar la entropía como una de las variables que determinan el estado del sistema y definirlo en función de la entropía S y otra variable. Si seleccionamos la temperatura T como esa otra variable, todo estado del sistema corresponde a un punto de un diagrama T-S y todo proceso reversible corresponde a una curva en el diagrama.

Un ciclo de Carnot tiene una forma especialmente simple en este diagrama, ya que está limitado por dos isotermas (a T constante) y dos adiabáticas (a S constante) reversibles. Así, la fig. 5-4 representa el ciclo de Carnot *a-b-c-d-a* de la fig. 5-2.

El área bajo la curva que representa cualquier proceso reversible en un diagrama T-S es

$$\int_a^b T\,dS = \int_a^b d'Q_r = Q_r,$$

de modo que el área bajo esta curva representa el *flujo de calor*, de la misma forma que el área bajo una curva en un diagrama P-V representa *trabajo*. El área encerrada por la gráfica de un proceso *cíclico* reversible corresponde al flujo neto del calor absorbido por el sistema en el proceso.

5-6 VARIACIONES DE ENTROPÍA EN PROCESOS IRREVERSIBLES

La variación de entropía de un sistema se define por la ecuación (5-9) solamente para un proceso *reversible*; sin embargo, como la entropía de un sistema depende sólo del estado del mismo, la diferencia de entropía entre dos estados de equilibrio determinados es la misma, cualquiera que sea la naturaleza del proceso que siga el sistema para pasar de uno a otro estado. Por tanto, para determinar la variación de entropía que experimenta un sistema en un proceso *irreversible*, basta idear algún proceso *reversible* (cualquier proceso reversible sirve) entre los estados extremos del proceso irreversible.

Consideremos en primer lugar el proceso de la fig. 5-1(a) en el cual la temperatura de un cuerpo aumenta de T_1 a T_2 por contacto con una *sola* fuente a la temperatura T_2 y no por contacto con una serie de ellas a temperaturas comprendidas entre T_1 y T_2. El proceso es irreversible, ya que existe una diferencia finita de temperaturas entre el cuerpo y la fuente durante el proceso y el sentido del flujo de calor no puede invertirse por un cambio infinitesimal de la temperatura. Sin embargo, los estados inicial y final del cuerpo son los mismos, tanto si la temperatura cambia reversible como irreversiblemente y, por tanto, la variación de entropía es la misma en cualquiera de los procesos. Luego, según la ecuación (5-17), si el proceso se realiza

a presión constante y la capacidad calorífica C_P se considera constante, la variación de entropía del cuerpo es

$$\Delta S_{\text{cuerpo}} = C_P \ln \frac{T_2}{T_1}.$$

Como $T_2 > T_1$, existirá un flujo de calor *hacia el* cuerpo, $\ln (T_2/T_1)$ es positivo y la entropía del cuerpo aumenta.

¿Cómo varía la entropía de la *fuente* térmica durante el proceso? La fuente mantiene su temperatura constante T_2; por tanto, su variación de entropía es la misma que la que experimentaría en un proceso *isotérmico* reversible con un flujo de calor igual en magnitud al del proceso irreversible. Suponiendo de nuevo que C_P es constante, el flujo de calor hacia el cuerpo es

$$Q = C_P(T_2 - T_1).$$

El flujo de calor hacia la *fuente* es el valor negativo de éste y su variación de entropía será

$$\Delta S_{\text{fuente}} = -\frac{Q}{T_2} = -C_P \frac{T_2 - T_1}{T_2}.$$

Como $T_2 > T_1$, se producirá un flujo *procedente de* la fuente, la fracción $(T_2 - T_1)/T_2$ será positiva y la variación de entropía de la fuente resultará negativa, es decir, su entropía disminuirá.

La variación total de entropía del sistema compuesto, cuerpo más fuente térmica, es

$$\Delta S = \Delta S_{\text{cuerpo}} + \Delta S_{\text{fuente}} = C_P \left| \ln \frac{T_2}{T_1} - \frac{T_2 - T_1}{T_2} \right|.$$

La fig. 5-5 muestra representaciones gráficas de $\ln (T_2/T_1)$ y $(T_2 - T_1)/T_2$ como funciones de la relación T_2/T_1. Puede verse que cuando $T_2 > T_1$, o sea, cuando $T_2/T_1 > 1$, las magnitudes $\ln (T_2/T_1)$ y $(T_2 - T_1)/T_2$ son ambas positivas, pero la primera es mayor que la segunda. El aumento de entropía del cuerpo es superior a la disminución de entropía de la fuente y, por consiguiente, la entropía del universo (cuerpo más fuente) aumenta en el proceso irreversible.

Como ejemplo, supongamos que la temperatura del agua líquida aumenta de 273 K a 373 K, poniéndola en contacto con una fuente de calor a la temperatura de 373 K. Ya hemos demostrado en el ejemplo anterior que el incremento

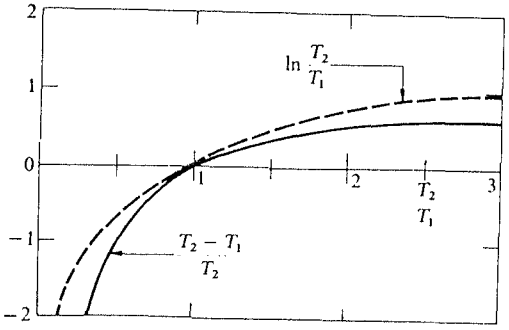


Fig. 5-5 Gráfica de $\ln (T_2/T_1)$ y $(T_2 - T_1)/T_1$ en función de T_2/T_1.

de entropía específica del agua en este proceso es 1310 J kg^{-1} K^{-1}. El flujo de calor hacia el agua, por kilogramo, igual al flujo de calor que cede la fuente, e igual a

$$\begin{aligned} q &= c_P(T_2 - T_1) \\ &= 4{,}18 \times 10^3 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1} (373 \text{ K} - 273 \text{ K}) \\ &= 418 \times 10^3 \text{ J kg}^{-1}. \end{aligned}$$

La disminución de entropía de la fuente es

$$\Delta S = -\frac{q}{T_2} = -\frac{418 \times 10^3 \text{ J kg}^{-1}}{373 \text{ K}} = -1120 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1},$$

y el aumento de entropía del agua es superior a la disminución de entropía de la fuente.

Si el cuerpo está inicialmente a mayor temperatura que la fuente, el flujo de calor va del cuerpo hacia la fuente. La entropía del cuerpo disminuye y la de la fuente aumenta. Dejamos como ejercicio comprobar que en este proceso irreversible la temperatura del universo también crece. De aquí, que *la entropía del universo siempre crece en aquellos procesos en los que el calor fluye a consecuencia de una diferencia finita de temperatura.*

Consideremos a continuación el proceso de la parte (b) de la fig. 5-1, en la cual un volante rotatorio arrastra un generador que envía corriente eléctrica a través de una resistencia a una fuente de calor. La temperatura de la resistencia permanece constante. Por tanto, si la resistencia sólo se considera como sistema, ninguna de sus propiedades cambia y, por tanto, no variará su entropía. Se supone que la temperatura de la resistencia durante el proceso difiere sólo ligeramente de la del calorímetro, de modo que el flujo de calor entre éste y la resistencia es reversible y si Q es la cantidad

de calor que se intercambia, la entropía de la *fuente* aumenta Q/T. Esta es también la variación de entropía del sistema compuesto, resistencia más fuente, y de nuevo comprobamos el crecimiento de entropía del universo.

A primera vista parece que existe aquí una discrepancia. Si la entropía de la fuente aumenta como resultado del flujo de calor reversible que recibe, ¿por qué no disminuye en la misma cantidad la entropía de la *resistencia*, ya que ésta cede una cantidad igual de calor? Sin embargo, la entropía de la resistencia no cambia, ya que su estado no se modifica. Podemos considerar dos puntos de vista. Uno es que como la entropía de la resistencia no varía, de la realización de trabajo disipativo resulta un incremento de su entropía, incluso en ausencia de flujo de calor. Lo mismo puede decirse de cualquier trabajo disipativo, tal como el que se realiza al agitar un líquido viscoso. Así, el incremento de entropía de la resistencia como resultado del trabajo disipativo que sobre ella se realiza, equilibra justamente la disminución de entropía que se produce por el flujo de calor que cede.

El segundo punto de vista, como ya se dijo anteriormente, es que la realización de trabajo disipativo en un sistema es equivalente a la recepción de un flujo de calor en el mismo, igual en magnitud al trabajo disipativo. Por tanto, el flujo *neto* de calor en la resistencia es cero y no hay cambio en su entropía; el único flujo de calor a considerar es el de la fuente.

Si considerásemos conjuntamente la resistencia y la fuente térmica como un solo sistema compuesto, no existiría flujo de calor en él procedente del medio exterior, pero se realizaría un trabajo disipativo sobre el sistema con el incremento correspondiente de entropía.

Por último, en la expansión libre irreversible de un gas en la parte (c) de la fig. (5-1), no existen flujos de calor dentro del sistema, ni trabajo disipativo. Sin embargo, el mismo estado final del gas puede alcanzarse mediante una expansión *reversible*. En dicha expansión puede realizarse cierta cantidad de trabajo externo y como la energía interna del gas permanece constante, se producirá un flujo de calor reversible hacia el gas, igual en magnitud a este trabajo. La entropía del gas aumenta, por tanto, en este proceso reversible y este aumento es igual que el experimentado en la expansión libre original.

5-7 PRINCIPIO DEL AUMENTO DE ENTROPÍA

En todos los procesos irreversibles descritos en la sección anterior, encontramos que aumentaba la entropía del Universo. Esto ocurre así en cualquier proceso irreversible que pueda analizarse y llegamos a la conclusión de que es cierto para todos los procesos irreversibles. Esta conclusión se conoce como *principio del aumento de entropía* y se considera como parte del segundo principio de la termodinámica: *La entropía del Universo aumenta en todo proceso irreversible.* Si todos los sistemas que intervienen en un proceso se incluyen en una envuelta rígida adiabática, constituirán un sistema

totalmente aislado que será su propio universo. Por tanto, también podemos decir que la entropía de un sistema totalmente aislado aumenta en cualquier proceso irreversible que tenga lugar dentro de él. Puesto que, como dijimos en la sección 5-4, la entropía permanece constante en un proceso *reversible* dentro de un sistema aislado, queda justificado el enunciado del segundo principio en la sección 5-1, a saber, que **en todo proceso que tenga lugar en un sistema aislado, la entropía del sistema o crece o permanece constante.**

Ahora podemos profundizar en el significado de los conceptos de procesos reversibles e irreversibles. Consideremos de nuevo el primer ejemplo de la sección 5-1, en el cual un cuerpo a temperatura T_1 alcanza finalmente el equilibrio térmico con una fuente a temperatura distinta T_2. Este proceso es irreversible en el sentido en que originalmente definimos el término; es decir, el sentido del flujo de calor entre el cuerpo y la fuente no puede invertirse por un cambio infinitesimal en la temperatura de cualquiera de ellos. Sin embargo, esto no significa que el estado original del sistema compuesto no pueda *restaurarse.* Por ejemplo, el cuerpo puede volver a su temperatura original mediante un proceso reversible utilizando una serie de fuentes auxiliares de temperaturas comprendidas entre T_1 y T_2 y el estado original de la fuente puede restaurarse mediante un flujo de calor reversible positivo o negativo procedente de una fuente auxiliar a una temperatura infinitesimalmente distinta. En otros procesos reversibles, la disminución de entropía del sistema compuesto original es igual en magnitud y opuesta en signo a su incremento en el proceso irreversible original, de modo que no hay cambio resultante en su entropía, pero el aumento de entropía de las fuentes auxiliares es el *mismo* que el del sistema compuesto en el primer proceso. Por tanto, el aumento de entropía original ha pasado simplemente a las fuentes auxiliares. Si el estado del sistema compuesto se *restaura* por un proceso *irreversible,* el aumento de entropía de las fuentes auxiliares es incluso mayor que el incremento de entropía del proceso original. Por tanto, aunque un sistema vuelva a su estado inicial después de experimentar un proceso irreversible, el incremento de entropía asociado a este proceso, nunca podrá ser borrado; a lo sumo, pasará de un sistema a otro. Este es el significado real de la palabra *irreversible.* El estado del Universo nunca puede restaurarse completamente.

En mecánica, una de las razones que justifican la introducción de los conceptos de energía, cantidad de movimiento y momento cinético es que obedecen a un *principio de conservación.* En cambio, la entropía *no* se conserva, excepto en procesos reversibles y esta propiedad no familiar o falta de propiedad de la función entrópica, es una razón del por qué una cierta aura o misterio usualmente rodea al concepto de entropía. Por ejemplo, cuando se mezcla agua fría con agua caliente la cantidad de calor que fluye del agua caliente es igual a la cantidad de calor que recibe el agua fría y la

energía se conserva. Pero el aumento de entropía del agua fría es mayor que la disminución de la correspondiente al agua caliente. Y la entropía total del sistema es mayor al final del proceso que al comienzo. ¿De dónde ha salido esa entropía adicional? La respuesta es que la entropía adicional fue *creada* en el proceso de mezclar agua caliente con agua fría. Por otra parte, una vez que se crea, la entropía no puede destruirse más. El Universo debe cargar con este aumento de entropía (enunciado que implica la hipótesis, que puede ser discutible, de que el Universo constituye un sistema aislado, cerrado). «La energía no puede crearse ni destruirse», dice el primer principio de la termodinámica. «La entropía no puede ser destruida», dice el segundo principio, «pero puede ser creada».

La exposición anterior se refiere a la definición termodinámica de la entropía. Los métodos *estadísticos* que trataremos en próximos capítulos nos darán un significado adicional del concepto de entropía.

En la sección 3-7 vimos que la diferencia de energía interna entre dos estados de un sistema era igual al trabajo, cambiado de signo, de cualquier proceso adiabático que se realice entre dichos estados. Igualmente decíamos entonces que no todos los estados de un sistema podían alcanzarse por vía adiabática desde un estado inicial determinado y que siempre que un estado final *b* no podía alcanzarse desde un estado inicial *a* por un proceso adiabático, el estado *a* podía alcanzarse desde el estado *b* mediante tal proceso. Ahora entenderemos por qué ocurre así.

Sólo aquellos estados que poseen la *misma* entropía que el estado inicial pueden alcanzarse a partir de este estado por un proceso adiabático *reversible,* a lo largo del cual la entropía permanece constante. Para alcanzar cualquier estado *arbitrario* se puede también utilizar un proceso adiabático *irreversible,* tal como una expansión libre o un proceso de agitación, como se indica en la fig. 5-1. Pero, en los procesos irreversibles, la entropía siempre aumenta y nunca disminuye. Por tanto, los únicos estados que pueden alcanzarse desde un estado inicial determinado por vía adiabática son aquellos que poseen la misma entropía o una entropía mayor que la del estado inicial.

Sin embargo, si la entropía en un estado arbitrario es *menor* que en el estado inicial, en éste será *mayor* que en aquél y podrá alcanzarse siempre desde el estado arbitrario por vía adiabática.

Cuando dos cuerpos a diferente temperatura se ponen en contacto y alcanzan el equilibrio térmico, el cambio neto de *energía* del sistema es cero, ya que la cantidad de calor que parte de uno de ellos es igual a la que recibe el otro. ¿De qué forma significativa han cambiado las cosas? ¿Quién cuida de que la entropía del sistema aumente o no?

El ingeniero mecánico se interesa, entre otras cosas, por las máquinas térmicas, cuya energía de entrada es una cantidad de calor que recibe de una fuente y cuya salida *útil* es trabajo mecánico. Al final del proceso ante-

rior resultaba un solo sistema a una temperatura única, mientras que al principio teníamos dos sistemas a temperaturas diferentes. Estos sistemas podían haberse utilizado como fuentes de una máquina térmica, extrayendo calor de uno de ellos, cediendo calor al otro y sacrificando parte del calor para producir trabajo mecánico. Una vez el sistema completo ha alcanzado la misma temperatura, deja de existir esta oportunidad. Así pues, cualquier proceso irreversible en una máquina térmica, con un incremento asociado de entropía, reduce la cantidad de trabajo mecánico que puede aprovecharse de una determinada cantidad de calor que fluye de la fuente de mayor temperatura. Lo que se ha «perdido» en el proceso irreversible no es *energía*, sino *oportunidad* de convertir en trabajo mecánico una parte de la energía interna de un sistema a mayor temperatura que la de su entorno.

El físico-químico no se interesa tanto por la *magnitud* del incremento de la entropía en un proceso irreversible como por el hecho de que se puede producir un proceso en un sistema aislado únicamente si aumenta la entropía del sistema. ¿Reaccionarán químicamente dos sustancias o no? Si la reacción determina una disminución de entropía, es imposible. Sin embargo, si el cálculo diera disminución de la entropía de una reacción a una cierta temperatura y presión, es posible que a otros valores de la temperatura y de la presión correspondiera un aumento de entropía. Por lo tanto, el conocimiento de la entropía de las sustancias en función de la temperatura y de la presión es de la mayor importancia para determinar las posibilidades de que se produzcan reacciones químicas.

5-8 LOS ENUNCIADOS DE CLAUSIUS Y KELVIN-PLANCK DEL SEGUNDO PRINCIPIO

Hemos considerado el segundo principio como un enunciado que se refiere a los cambios posibles de entropía que tienen lugar en procesos arbitrarios. La entropía fue definida en función de los intercambios de calor que tienen lugar en un ciclo de Carnot. Existen otros dos enunciados del segundo principio que se toman frecuentemente como punto de partida para definir la entropía; ambos conducen, naturalmente, al mismo resultado final, pero por un camino más elaborado.

Enunciado de Clausius del segundo principio:

No es posible ningún proceso cuyo *único* resultado sea la cesión de calor por un sistema a una determinada temperatura y la absorción de la misma cantidad de calor por un segundo sistema a mayor temperatura.

El enunciado de Clausius parece a primera vista trivial y obvio, ya que el calor sólo fluye por *conducción* desde una temperatura más alta a otra más baja. Sin embargo, el mecanismo de conducción del calor se utiliza para definir lo que se entiende por temperaturas «más altas» y «más bajas»; se asignan a las temperaturas valores numéricos, de tal modo que el calor

pasa por conducción de la temperatura más alta a la más baja. Pero el enunciado de Clausius va más allá y afirma que no es posible *ningún proceso*, cualquiera que sea éste, cuyo único resultado está en contradicción con el enunciado.

El enunciado de Clausius puede considerarse como consecuencia directa del principio de aumento de la entropía. En efecto, supongamos que el *único* resultado de un proceso sea una cantidad de calor Q que sale del sistema A a una temperatura T_1 y una cantidad de calor de igual magnitud que recibe un sistema B a una temperatura superior T_2. Tal proceso no contradiría el primer principio, ya que el trabajo del proceso sería cero y el incremento de energía interna de B sería igual al decremento de energía interna de A. Las variaciones de entropía del sistema serían

$$\Delta S_A = -\frac{|Q|}{T_1}, \qquad \Delta S_B = \frac{|Q|}{T_2}.$$

Pero como $T_1 < T_2$, se tiene que $|\Delta S_A| > |\Delta S_B|$ y el resultado neto sería una *disminución* de la entropía del universo.

A primera vista puede parecer que el resultado de operar una máquina frigorífica contradice el enunciado de Clausius. Por ejemplo, supongamos que una máquina frigorífica de Carnot opera entre una fuente a temperatura T_1 y otra a temperatura más elevada T_2. En cada ciclo existe una cantidad de calor Q_1 que sale de la fuente de temperatura inferior T_1 y una cantidad de calor Q_2 que pasa a la fuente de temperatura superior T_2. Sin embargo, las magnitudes de los flujos no son iguales, ya que $Q_2/Q_1 = T_2/T_1$ y $T_2 > T_1$. Así, aunque existe una *transferencia* de calor de una temperatura inferior a otra superior, la cantidad de calor que sale de una fuente no es igual a la que llega a la otra y los intercambios de calor no son el único resultado del proceso, pues debe realizarse un trabajo, igual en magnitud a $|Q_2| - |Q_1|$, para que se realice el ciclo.

Enunciado de Kelvin-Planck del segundo principio:

No es posible ningún proceso cuyo *único* resultado sea la salida de un flujo de calor Q de una fuente a una única temperatura y la producción de un trabajo W, igual en magnitud a Q.

Si este proceso tuviera lugar no violaría el primer principio, pero el principio de aumento de la entropía lo prohibiría, ya que esta magnitud *disminuiría* en la fuente en el valor $|Q|/T$, sin que se produjera un aumento compensador en la entropía de otro sistema. En la operación de toda máquina térmica existe la extracción de una cantidad de calor de una fuente a alta temperatura y la producción de un trabajo. Pero éste no es el *único* resultado del proceso, pues siempre se entrega parte del calor a una fuente a menor temperatura.

El enunciado de Clausius del segundo principio puede utilizarse para demostrar que existe un límite superior en el rendimiento de toda máquina térmica y en el coeficiente de eficiencia de una máquina frigorífica. Sea, pues, en la fig. 5-6(a) el círculo una máquina de Carnot que funciona entre dos fuentes a temperaturas T_2 y T_1, tomando el calor $|Q_2|$ de la fuente de mayor temperatura T_2 y cediendo el calor $|Q_1|$ a la fuente de menor temperatura T_1 y realizando el trabajo $W = |Q_2| - |Q_1|$. El rendimiento térmico $\eta = W/|Q_2|$ es aproximadamente del 50 %. El rectángulo de la derecha del diagrama representa una máquina supuesta con un rendimiento térmico superior al de la máquina de Carnot (alrededor del 75 %). Los símbolos con prima se refieren a la máquina supuesta de mayor rendimiento. Supongamos que las máquinas se han construido de tal modo que cada una de ellas realice el mismo trabajo mecánico y, por tanto, $W' = W$. El rendimiento térmico de la máquina supuesta es

$$\eta' = \frac{W'}{|Q_2'|} = \frac{W}{|Q_2'|}.$$

Como hemos supuesto que $\eta' > \eta$, resulta $|Q_1'| < |Q_2|$. La máquina supuesta, por tanto, toma de la fuente caliente una cantidad de calor inferior a la que toma la máquina de Carnot. Igualmente cede una menor cantidad de calor a la fuente fría, ya que el trabajo o diferencia entre los calores absorbido y cedido, es el mismo para las dos máquinas.

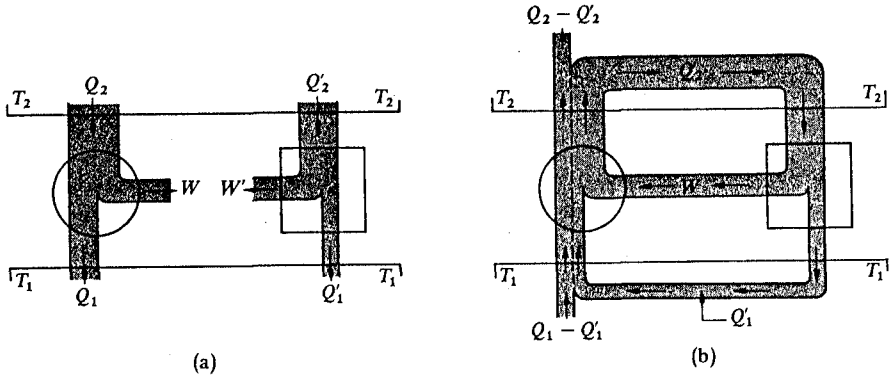


Fig. 5-6 En (a) el círculo representa una máquina de Carnot y el rectángulo una máquina supuesta de mayor rendimiento térmico. Si la máquina supuesta acciona la máquina de Carnot en sentido inverso, como máquina frigorífica, tal como se representa en (b), el resultado sería una violación del enunciado de Clausius del segundo principio.

Como la máquina de Carnot es reversible (en el sentido termodinámico) puede también operar como máquina frigorífica sin variación en las magnitudes de W, $|Q_2|$ y $|Q_1|$. Acoplemos la máquina supuesta a la máquina de Carnot, como en la fig. 5-6(b). El sistema funcionará por sí mismo, ya que el trabajo producido por la máquina supuesta es igual al trabajo requerido para operar la máquina frigorífica de Carnot. La máquina supuesta extrae calor $|Q_2'|$ de la fuente caliente, mientras la frigorífica de Carnot cede una cantidad de calor superior $|Q_2|$ a esa misma fuente. Igualmente la máquina supuesta cede el calor $|Q_1'|$ a la fuente fría, mientras que la de Carnot toma de esa fuente una cantidad de calor superior $|Q_1|$.

Resulta evidente del esquema que una parte del calor cedido a la fuente caliente puede separarse para proporcionar el calor que absorbe la máquina supuesta y que el calor cedido a la fuente fría es una parte del calor extraído de esta fuente por la máquina frigorífica de Carnot.

El *único* resultado de la operación del sistema compuesto es, por tanto, una transferencia de calor de la fuente fría a la caliente, que se representa en la fig. 5-6(b) por la sección del tubo a la izquierda del diagrama, lo cual supone una violación del enunciado de Clausius del segundo principio. Llegamos a la conclusión de que la máquina supuesta no puede existir y que *ninguna máquina operando entre dos fuentes a temperaturas determinadas puede tener un rendimiento térmico superior al de una máquina de Carnot que opera entre el mismo par de fuentes.*

Un razonamiento análogo prueba que ninguna máquina frigorífica puede tener un coeficiente de eficiencia superior al de una máquina frigorífica de Carnot que opere entre las mismas fuentes.

El enunciado del segundo principio en función de la entropía, como se estableció en la sección 5-1, se ha utilizado directamente para verificar los enunciados de Clausius y Kelvin-Planck. El de Kelvin-Planck puede utilizarse para demostrar que la relación de los intercambios de calor en un ciclo de Carnot depende sólo de las temperaturas de las fuentes, entre las cuales opera el ciclo. (Véase el problema 5-33.) Esta propiedad del ciclo de Carnot fue utilizada para definir la entropía y la temperatura termodinámica.

PROBLEMAS

5-1 Suponer una escala de temperaturas definida en función de una sustancia *A*, de modo que el rendimiento de una máquina de Carnot que opera entre los puntos de ebullición y fusión de esta sustancia (a la presión de 1 atm) es exactamente del 50 %. Un grado de esta nueva escala es igual a dos grados de la escala de Fahrenheit y hay 75 grados-*A* entre los puntos de fusión y ebullición de la sustancia. Determinar las temperaturas de fusión y ebullición de la sustancia en la escala Kelvin.

5-2 Analizar un ciclo de Carnot en el caso especial de una sustancia ideal paramagnética, para demostrar que la relación de dos temperaturas empíricas defi-

nidas por la ley de Curie, $\theta_i = C_C \mathcal{H}/M_i$, es igual al cociente de las correspondientes temperaturas termodinámicas. La energía interna de una sustancia paramagnética ideal depende sólo de T y durante un proceso adiabático $\mathcal{H}/\theta_i$ permanece constante.

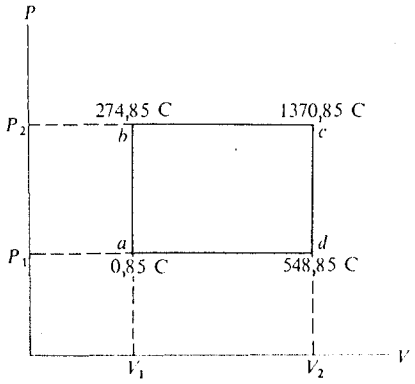


Figura 5-7

5-3 Determinar la variación de entropía del sistema durante los siguientes procesos: (a) 1 kg de hielo a 0°C y 1 atm de presión, funde a esta misma temperatura y presión. El calor latente de fusión es $3{,}34 \times 10^5$ J kg^{-1}. (b) 1 kg de vapor de agua a 100°C y atm se condensa a esta temperatura y presión. El calor latente de vaporización es $2{,}26 \times 10^6$ J kg^{-1}.

5-4 Un sistema recorre reversiblemente el ciclo *a-b-c-d-a* de la fig. 5-7. Las temperaturas t se expresan en grados Celsius. Suponer que las capacidades caloríficas son independientes de la temperatura y $C_V = 8$ J K^{-1} y $C_P = 10$ J K^{-1}. (a) Calcular la cantidad de calor $\int d'Q$ en el sistema en cada porción del ciclo. De acuerdo con el primer principio, ¿cuál es el significado de la suma de estas cantidades de calor? (b) Si $V_1 = 9 \times 10^{-3}$ m^3 y $V_2 = 20 \times 10^{-3}$ m^3, calcular la diferencia de presión $(P_2 - P_1)$. (c) Calcular el valor de $\int \frac{d'Q}{T}$ a lo largo de cada porción del ciclo. Según el segundo principio, ¿cuál es el significado del valor de la suma de estas integrales? (d) Supongamos que una temperatura T' se define como la suma de la temperatura Celsius más un valor distinto a 273,15. ¿Sería entonces cierto que $\oint \frac{d'Q}{T'} = 0$? Razonar la respuesta.

5-5 Una resistencia de 50 ohm es recorrida por una corriente eléctrica constante de 1 A y se mantiene a la temperatura constante de 27°C por circulación de agua fría. En un intervalo de tiempo de 1 segundo: (a) ¿cuál es la variación de entropía de la resistencia?, (b) ¿cuál es la variación de entropía del universo?

5-6 Una máquina de Carnot opera con 1 kg de metano, al que consideramos como gas ideal. La relación entre sus calores específicos γ es 1,35. Si la relación entre los volúmenes máximo y mínimo es φ y el coeficiente de eficiencia del ciclo es del 25 %, determinar el aumento de entropía experimentado por el metano durante la expansión isotérmica.

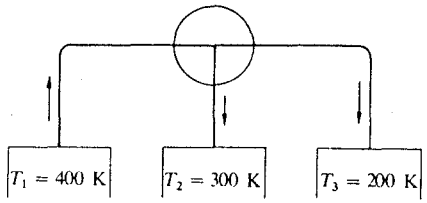


Figura 5-8

5-7 El círculo de la fig. 5-8 representa una máquina reversible. Durante un número entero de ciclos la máquina absorbe 1200 J de la fuente de 400 K y realiza 200 J de trabajo mecánico. (a) Hallar las cantidades de calor intercambiadas con las otras fuentes y establecer cuáles de éstas entregan y cuáles absorben calor. (b) Hallar la variación de entropía de cada fuente. (c) ¿Cuál es la variación de entropía del universo?

5-8 Un kilogramo de agua se calienta mediante una resistencia eléctrica desde 20°C hasta 80°C. Calcular la variación de entropía: (a) del agua, (b) del universo. (Suponer que el calor específico del agua es constante.)

5-9 Una resistencia de 50 ohm, térmicamente aislada, transporta una corriente de 1 A durante 1 s. La temperatura inicial de la resistencia es 10°C, su masa 5 g y su calor específico 850 J kg^{-1} K^{-1}. (a) ¿Cuál es la variación de entropía de la resistencia? (b) ¿Cuál es la variación de entropía del universo?

5-10 El valor de c_P para una cierta sustancia puede representarse por $c_P = a + bT$. (a) Hallar el calor absorbido y el aumento de entropía de una masa m de la sustancia cuando su temperatura aumenta a presión constante desde T_1 a T_2. (b) Hallar el aumento de la entropía molar del cobre cuando la temperatura aumenta a presión constante desde 500 K hasta 1200 K.

5-11 Un cuerpo de masa finita se encuentra inicialmente a la temperatura T_2, la cual es más alta que la de una fuente térmica a temperatura T_1. Una máquina funciona en ciclos infinitesimales entre el cuerpo y la fuente hasta que disminuye la temperatura del cuerpo desde T_2 hasta T_1. En este proceso se extrae del cuerpo la cantidad de calor Q. Demostrar que el trabajo máximo que puede obtenerse con la máquina es $Q + T_1(S_1 - S_2)$, siendo $S_1 - S_2$ la disminución de entropía del cuerpo.

5-12 Representar en un diagrama T-S las curvas correspondientes a los siguientes procesos reversibles de un gas ideal partiendo siempre del mismo estado inicial: (a) una expansión isotérmica, (b) una expansión adiabática, (c) una expansión isócora y (d) un proceso isócoro con absorción de calor.

5-13 Un sistema recorre reversiblemente el ciclo *a-b-c-d-a* indicado en el diagrama T-S de la fig. 5-9. (a) ¿Opera el ciclo *a-b-c-d-a* como motor o como refrigerador?

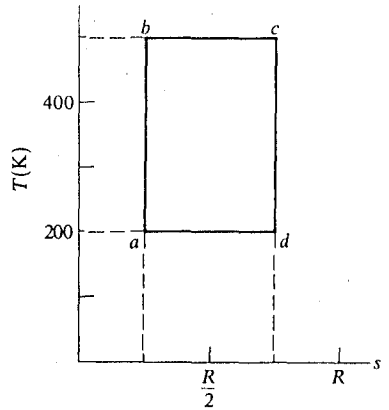


Figura 5-9

(b) Calcular el calor transferido en cada proceso. (c) Determinar el rendimiento de este ciclo, operando como motor, por medios gráficos y por cálculo directo. (d) ¿Cuánto vale el coeficiente de eficiencia de este ciclo operando como refrigerador?

5-14 Demostrar que si un cuerpo a la temperatura T_1 se pone en contacto con una fuente caliente a la temperatura $T_2 < T_1$, la entropía del universo aumenta. Suponer que la capacidad calorífica del cuerpo es constante.

5-15 Suponer que la capacidad calorífica del cuerpo del cual se habló en la sección 5-6 es 10 J K^{-1} y $T_1 = 200$ K. Calcular las variaciones de entropía del cuerpo y de la fuente si: (a) $T_2 = 400$ K, (b) $T_2 = 600$ K, (c) $T_2 = 100$ K. (d) Demostrar que en cada caso la entropía del universo aumenta.

5-16 (a) Un kilogramo de agua a 0°C se pone en contacto con una gran fuente térmica a 100°C. Cuando el agua ha alcanzado 100°C, ¿cuál ha sido la variación de entropía del agua?, ¿cuál la de la fuente térmica?, ¿y la del universo? (b) Si el agua se hubiera calentado desde 0° hasta 100°C poniéndola primero en contacto con una fuente a 50°C y luego con una fuente a 100°C, ¿cuál habría sido la variación de entropía del universo? (c) Explicar cómo se podría calentar agua desde 0°C hasta 100°C, sin variación de entropía del universo.

5-17 10 kg de agua líquida a temperatura de 20°C se mezclan con 2 kg de hielo a temperatura de —5°C, a 1 atm de presión, hasta que se alcanza el equilibrio. Calcular la temperatura final y la variación de entropía del sistema. [c_P(agua) = $4{,}18 \times 10^3$ J kg^{-1} K^{-1}; c_P(hielo) = $2{,}09 \times 10^3$ J kg^{-1} K^{-1}; y $l_{12} = 3{,}34 \times 10^5$ J kg^{-1}.]

5-18 Idear un proceso reversible para demostrar explícitamente que la entropía de un gas ideal aumenta durante la expansión libre.

5-19 ¿Qué dificultades existen para demostrar explícitamente que la entropía de un gas ideal debe aumentar durante una compresión adiabática irreversible?

5-20 Dos sistemas finitos idénticos de capacidad calorífica constante C_P se encuentran inicialmente a las temperaturas T_1 y T_2, siendo $T_2 > T_1$. (a) Estos sistemas se utilizan como fuentes térmicas de una máquina de Carnot que realiza una cantidad infinitesimal de trabajo $d'W$ en cada ciclo. Demostrar que la temperatura final de equilibrio de los sistemas es $(T_1T_2)^{1/2}$. (b) Demostrar que la temperatura final de los sistemas cuando se ponen en contacto en un recinto adiabático de paredes rígidas es $(T_1 + T_2)/2$. (c) ¿Cuál de las dos temperaturas finales es mayor? (d) Demostrar que la cantidad total de trabajo realizado por la máquina de Carnot en el apartado (a) es $C_P(T_2^{1/2} - T_1^{1/2})^2$. (e) Demostrar que el trabajo total útil del proceso del apartado (b) es cero.

5-21 Una masa m de un líquido a temperatura T_1 se mezcla con una masa igual del mismo líquido a temperatura T_2. El sistema está aislado térmicamente. Demostrar que la variación de entropía del universo es

$$2mc_P \ln \frac{(T_1 + T_2)/2}{\sqrt{T_1 T_2}}$$

y probar que es necesariamente positivo.

5-22 Un mol de un gas ideal monoatómico, inicialmente a la temperatura T_i, experimenta una expansión adiabática contra un pistón supuesto sin masa, hasta que su volumen se duplica. La expansión no es necesariamente cuasiestática o reversible. Sin embargo, puede decirse que el trabajo realizado, el cambio de energía interna y la variación de entropía del sistema, así como la del universo deben estar dentro de ciertos límites. Evaluar los límites para estas magnitudes y describir los procesos asociados en cada límite.

5-23 Cuando un sistema en un proceso isotérmico reversible entrega cierta cantidad de calor la entropía del sistema disminuye. ¿Por qué esto no viola el segundo principio?

5-24 Demostrar que $(\partial s/\partial T)_x > 0$ para todos los procesos en que x es una propiedad intensiva o extensiva arbitraria del sistema.

5-25 Utilizar la fig. 5-10 para demostrar que siempre que un sistema realiza un ciclo cerrado, la suma del intercambio de calor Q_i dividida por la temperatura T_i de la fuente en cada proceso, es igual o menor que cero; es decir,

$$\sum \frac{Q_i}{T_i} \leq 0 . \tag{5-18}$$

Esta es la *desigualdad de Clausius*. [*Sugerencia:* Hacer que $Q_{1A} = Q_1$ y $Q_2 = Q_{2B}$ y utilizar el enunciado de Kelvin-Planck del segundo principio.]

5-26 (a) En la operación de un refrigerador se toma cierta cantidad de calor de una fuente fría y se cede otra a una fuente caliente. Explicar por qué este proceso no contradice el enunciado de Clausius del segundo principio. (b) En la operación de una máquina térmica se toma el calor Q de una fuente y se realiza un trabajo mecánico W. Explicar por qué este proceso no viola el enunciado de Kelvin-Planck del segundo principio.

5-27 Un inventor sostiene que ha desarrollado una máquina que extrae 10^7 J a una temperatura de 400 K, cede 4×10^6 J a una temperatura de 200 K y realiza un trabajo mecánico de $3{,}6 \times 10^6$ J. ¿Sería rentable invertir dinero para la fabricación de esta máquina? ¿Cómo describiríamos este ingenio?

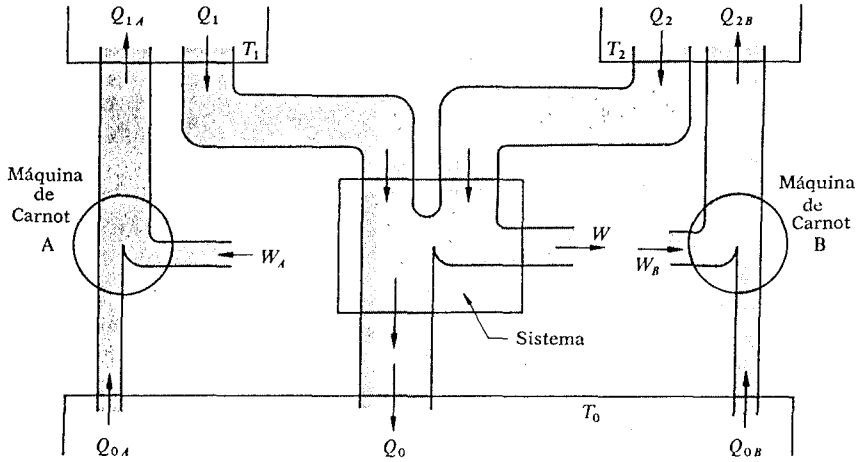


Figura 5-10

28 Demostrar que si el enunciado de Kelvin-Planck del segundo principio no iera cierto, sería posible violar el enunciado de Clausius.

29 Demostrar que si el enunciado de Clausius del segundo principio no fuera ierto, sería posible violar el enunciado de Kelvin-Planck.

30 Suponer que una máquina tiene un rendimiento superior al de la máquina e Carnot que opera entre el mismo par de fuentes térmicas y que en cada ciclo mbas máquinas ceden la misma cantidad de calor a la fuente fría. Demostrar ue se violaría el enunciado de Kelvin-Planck del segundo principio en un proceso n el cual la máquina supuesta arrastrara a la de Carnot en sentido opuesto, como náquina frigorífica.

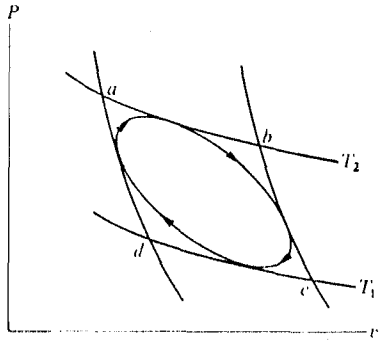


Figura 5-11

5-31 Demostrar que ninguna máquina frigorífica operando entre dos fuentes a temperaturas determinadas puede tener un coeficiente de eficiencia mayor que un refrigerador de Carnot operando entre las mismas dos fuentes.

5-32 En la fig. 5-11, *abcd* representa un ciclo de Carnot limitado por dos adiabáticas y dos isotermas a las temperaturas T_1 y T_2, siendo $T_2 > T_1$. La figura ovalada es un ciclo reversible en el que T_2 y T_1 son respectivamente las temperaturas máxima y mínima. En este ciclo se absorbe calor a temperaturas menores o iguales que T_2 y se entrega calor a temperaturas mayores o iguales que T_1. Demostrar que el rendimiento del segundo ciclo es menor que el del ciclo de Carnot. [*Sugerencia:* aproximar el segundo ciclo por un gran número de pequeños ciclos de Carnot.]

5-33 Partiendo del enunciado de Kelvin-Planck o de Clausius del segundo principio, demostrar que la relación $|Q_2|/|Q_1|$ es la misma para todos los ciclos de Carnot que operan entre el mismo par de fuentes térmicas. [*Sugerencia:* Hacer que pase una cantidad de calor Q procedente de una máquina de Carnot a una fuente en n ciclos y que la misma cantidad de calor pase a un refrigerador de Carnot operando entre las mismas fuentes en m ciclos, siendo n y m números enteros.]

Capítulo 6

Primero y segundo principios combinados

6-1 INTRODUCCIÓN
6-2 *T* Y *v* INDEPENDIENTES
6-3 *T* Y *P* INDEPENDIENTES
6-4 *P* Y *v* INDEPENDIENTES
6-5 ECUACIONES *T ds*
6-6 PROPIEDADES DE UNA SUSTANCIA PURA
6-7 PROPIEDADES DE UN GAS IDEAL
6-8 PROPIEDADES DE UN GAS DE VAN DER WAALS
6-9 PROPIEDADES DE UN LÍQUIDO O SÓLIDO SOMETIDO A PRESIÓN HIDROSTÁTICA
6-10 EXPERIMENTOS DE JOULE Y JOULE-THOMSON
6-11 TEMPERATURA EMPÍRICA Y TERMODINÁMICA
6-12 SISTEMAS MULTIVARIABLES. PRINCIPIO DE CARATHÉODORY

6-1 INTRODUCCIÓN

En este capítulo combinaremos el primero y segundo principios para obtener diversas relaciones termodinámicas de importancia. La formulación analítica del primer principio en forma diferencial es

$$d'Q = dU + d'W. \tag{6-1}$$

El segundo principio establece que para un proceso reversible entre dos estados de equilibrio,

$$d'Q_r = T\,dS. \tag{6-2}$$

Y también, que el trabajo en un proceso reversible para un sistema PVT es

$$d'W = P\,dV. \tag{6-3}$$

Se deduce pues, que en cualquier proceso reversible infinitesimal para un sistema PVT

$$T\,dS = dU + P\,dV. \tag{6-4}$$

Por tanto, la ecuación (6-4) es una formulación del *primero y segundo principios combinados* para un sistema PVT. Si se trata de otros sistemas, como un alambre tenso o una película superficial, en lugar del término $P\,dV$ se pondrá la expresión apropiada del trabajo.

Aunque las ecuaciones (6-2) y (6-3) sólo son ciertas para un proceso reversible, es interesante tener en cuenta que la ecuación (6-4) no está restringida en absoluto a un *proceso*, ya que simplemente expresa una relación entre las *propiedades* de un sistema y las diferencias entre los valores de estas propiedades en dos estados de equilibrio próximos. Es decir, aunque hemos utilizado un proceso reversible para deducir la relación entre dS, dU y dV, una vez sabido qué significa esta relación, tiene que cumplirse para cualquier par de estados de equilibrio próximos, cualquiera que sea la naturaleza del proceso entre los estados e incluso si no hay lugar a ningún proceso entre ellos.

Supongamos que un sistema experimenta un proceso *irreversible* entre dos estados de equilibrio. Tanto la ecuación (6-1) como la (6-4) pueden aplicarse al proceso, puesto que la primera es válida para todo proceso, reversible o no, y la última es válida para dos estados cualesquiera de equilibrio. Sin embargo, si el proceso es irreversible, el término $T\,dS$ de la ecuación (6-4) *no puede* igualarse al término $d'Q$ de la ecuación (6-1) y el término $P\,dV$ de la ecuación (6-4) *no puede* hacerse igual al término $d'W$ de la

ecuación (6-1). Como ejemplo, consideremos un proceso irreversible durante el cual se verifica un trabajo de agitación adiabática $d'W$ sobre un sistema que se mantiene a volumen constante. La entropía del sistema aumenta, de modo que $T\,dS \neq 0$, pero $d'Q = 0$ por ser adiabático el proceso. También, por ser el proceso a volumen constante, $P\,dV = 0$, en tanto que $d'W \neq 0$.

Seleccionando T y v, T y P o P y v como variables independientes, puede deducirse un gran número de relaciones termodinámicas. Además, como el estado de una sustancia pura puede definirse por dos *cualesquiera* de sus propiedades, la derivada parcial de una propiedad respecto a cualquier otra, manteniendo constante una de las restantes, tendrá, pues, significado físico, y es evidentemente innecesario intentar tabular todas las relaciones posibles entre todas las derivadas. No obstante, cualquier derivada parcial puede expresarse en función del coeficiente de dilatación cúbica $\beta = (1/v)(\partial v/\partial T)_P$, el coeficiente de compresibilidad isotérmica $\kappa = -(1/v)(\partial v/\partial P)_T$ y c_P, junto con las mismas propiedades de estado P, v y T, de modo que no necesita medirse ninguna propiedad física de la sustancia fuera de las que ya hemos citado. Se dice que una derivada se halla en *forma normal* cuando se expresa en función de las magnitudes anteriores.

Una vez evaluadas las derivadas parciales, los resultados pueden recogerse según la forma sistemática ideada por P. W. Bridgman*, de modo que cuando se necesita una derivada determinada no es necesario calcularla a partir de los principios fundamentales. En el apéndice A se explica el procedimiento.

A continuación expondremos el método general de deducción de las derivadas y determinaremos algunas relaciones que necesitaremos más adelante.

6-2 T Y v INDEPENDIENTES

Escribamos nuestras ecuaciones en función de magnitudes específicas, de modo que los resultados sean independientes de la masa del sistema particular y refirámonos sólo al *material* que constituye el sistema. Del primero y segundo principios combinados resulta

$$ds = \frac{1}{T}(du + P\,dv)$$

y considerando u en función de T y v,

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T dv. \tag{6-5}$$

* Percy W. Bridgman, físico americano (1882-1961).

Por tanto,

$$ds = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT + \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + P\right] dv.$$

Por otra parte, también podemos escribir

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T dv. \tag{6-6}$$

Obsérvese que *no* es posible realizar un procedimiento análogo únicamente a partir del primer principio, el cual establece que

$$d'q = du + d'w.$$

No se puede escribir

$$d'q = \left(\frac{\partial q}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial q}{\partial v}\right)_T dv,$$

porque q no es función de T y v y $d'q$ *no* es una diferencial exacta. Si ds puede expresarse en función de dT y dv, es precisamente porque se trata de una diferencial exacta.

Como dT y dv son independientes, sus coeficientes en las ecuaciones anteriores deben ser iguales. Por tanto,

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v, \tag{6-7}$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + P\right]. \tag{6-8}$$

Además, como vimos en la sección 2-10, las derivadas *segundas* de s y u respecto a T y v (las derivadas parciales de segundo orden «mixtas») son independientes del orden de diferenciación. Así:

$$\left[\frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v\right]_T = \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T\right]_v = \frac{\partial^2 s}{\partial v\, \partial T} = \frac{\partial^2 s}{\partial T\, \partial v}.$$

Por tanto, si a partir de las ecuaciones (6-7) y (6-8), diferenciando la primera parcialmente respecto a v y la segunda respecto a T, se obtiene

$$\frac{1}{T}\frac{\partial^2 u}{\partial v\, \partial T} = \frac{1}{T}\left[\frac{\partial^2 u}{\partial T\, \partial v} + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v\right] - \frac{1}{T^2}\left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + P\right]$$

y simplificando

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v - P = \frac{T\beta}{\kappa} - P. \tag{6-9}$$

La dependencia de la energía interna con el volumen, a temperatura constante, puede, por tanto, calcularse a partir de la ecuación de estado o a partir de los valores de β, κ, T y P.

Como $(\partial u/\partial T)_v = c_v$, la ecuación (6-5) puede escribirse en la forma:

$$du = c_v\, dT + \left[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v - P\right] dv. \tag{6-10}$$

Hill y Lounasmaa han medido el calor específico a volumen constante y la presión del He^4 líquido en función de la temperatura entre 3 y 20 K y para diversas densidades.* Las figs. 6-1(a) y 6-1(b) muestran los datos de c_v y P representados en función de la densidad reducida ρ_r o cociente entre la densidad real del He^4 y su densidad en el punto crítico, cuyo valor es 68,8 kg m^{-3}. El volumen molar es, pues, $0{,}0582/\rho_r$ m^3 $kilomol^{-1}$.

Por ejemplo, a temperatura de 6 K y presión de 19,7 atm, $\rho_r = 2{,}2$ y, por tanto, $v = 2{,}64 \times 10^{-2}$ m^3 $kilomol^{-1}$. La compresibilidad isotérmica del He^4 a 6 K y 19,7 atm resulta ser $9{,}42 \times 10^{-8}$ m^2 N^{-1} por medición de la pendiente de la isoterma 6 K a 19,7 atm y dividiendo por $\rho_r = 2{,}2$. El valor del coeficiente de dilatación $\beta = 5{,}35 \times 10^{-2}$ K^{-1} se calcula dividiendo la variación relativa de la densidad reducida a lo largo de la isóbara de 19,7 atm cuando la temperatura varía en $\pm$ 1 K por el incremento de temperatura.

Estos datos pueden utilizarse para calcular $(\partial u/\partial v)_T$ en la ecuación (6-9):

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = \frac{T\beta}{\kappa} - P = \frac{(6)(5{,}35 \times 10^{-2})}{9{,}42 \times 10^{-8}} - 19{,}7(1{,}01 \times 10^5) = 1{,}42 \times 10^6\ \mathrm{J\ m^{-3}}.$$

Utilizando los valores de $(\partial u/\partial v)_T$ y c_v, determinados a diversas temperaturas y densidades, la ecuación (6-5) puede integrarse numéricamente para obtener valores del cambio de energía interna.

En la sección 4-2, utilizando exclusivamente el primer principio, dedujimos la ecuación

$$c_P - c_v = \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + P\right]\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P. \tag{6-11}$$

* R. W. Hill y O. V. Lounasmaa, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, **252A**, (1960): 357. Realmente $(\partial P/\partial T)_v$ fue medido también directamente, permitiendo calcular todas las propiedades termodinámicas del He^4, excepto c_P, con una exactitud del 1 %, por integración directa numérica de los datos, que se toman con autorización.

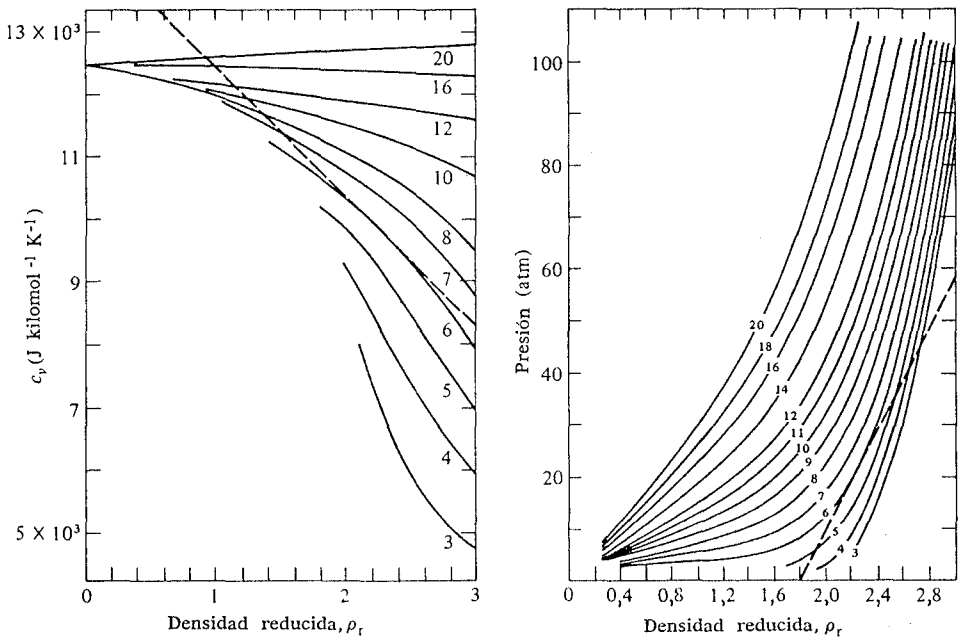


Fig. 6-1 (a) Calor específico a volumen constante y (b) presión del He^4 en función de la densidad reducida a temperaturas comprendidas entre 3 y 20 K. Cada curva corresponde a la temperatura indicada en kelvin. La densidad reducida ρ_r es igual al cociente entre la densidad real del He^4 y 68,8 kg m^{-3}. Las líneas de trazos son las tangentes a la isoterma de 6 K para $\rho_r = 2{,}2$. Los experimentos fueron realizados por Hill y Lounasmaa. (Estas figuras se han reproducido con autorización del artículo de O. V. Lounasmaa "The Thermodynamic Properties of Fluid Helium", *Phiolosophical Transactions of the Royal Society of London*, 252A, [1960]: 357 [Figs. 4 y 7].)

-Si utilizamos la ecuación (6-9) resulta

$$c_P - c_v = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = \frac{\beta^2 T v}{\kappa}. \tag{6–12}$$

Así, puede calcularse la diferencia $c_P - c_v$ para cualquier sustancia a partir de la ecuación de estado o a partir de β y κ. Las magnitudes T, v y κ son siempre positivas, mientras que β puede ser positiva, negativa o nula (para el agua es cero a 4°C y negativa entre 0°C y 4°C), β^2 es siempre positiva o nula. Se deduce que c_P nunca puede ser menor que c_v.

Utilizando los datos del He^4 expuestos anteriormente,

$$c_P - c_v = \frac{(5{,}35 \times 10^{-2})^2 (6)(2{,}64 \times 10^{-2})}{9{,}42 \times 10^{-8}} = 4810 \text{ J kilomol}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

Como c_v resulta 9950 J kilomol^{-1} K^{-1} a 6 K y $\rho_r = 2{,}2$,

$$c_P = 14\,760 \text{ J kilomol}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

Incluso a estas bajas temperaturas $(c_P - c_v)/c_v = 48$ por ciento.

Volvamos a las expresiones de $(\partial s/\partial T)_v$ y $(\partial s/\partial v)_T$ de las ecuaciones (6-7) y (6-8). Utilizando la ecuación (6-9) y el hecho de que $(\partial u/\partial T)_v = c_v$,

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v = \frac{c_v}{T} \tag{6–13}$$

y

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v. \tag{6–14}$$

Por tanto, de la ecuación (6-6), resulta

$$ds = \frac{c_v}{T}\,dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v dv$$

o

$$T\,ds = c_v\,dT + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v dv. \tag{6–15}$$

Para el He^4 líquido a 6 K y 19,7 atm,

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v = \frac{9950}{6} = 1{,}66 \times 10^3 \text{ J kilomol}^{-1} \text{ K}^{-2}$$

y

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \frac{5{,}35 \times 10^{-2}}{9{,}42 \times 10^{-8}} = 5{,}68 \times 10^5 \text{ J K}^{-1} \text{ m}^{-3}.$$

Utilizando los valores de estas magnitudes, determinados a diversas temperaturas y densidades, la ecuación (6-6) o la (6-15) pueden integrarse numéricamente dando valores de la entropía en función de la temperatura y el volumen.

Finalmente, igualando las derivadas segundas parciales mixtas de s respecto a v y T, tenemos

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_v. \tag{6–16}$$

Para una sustancia en la cual la presión sea función lineal de la temperatura, a volumen constante, $(\partial^2 P/\partial T^2)_v = 0$ y c_v es independiente del volumen, aunque puede depender de la temperatura.

El valor de $(\partial c_v/\partial v)_T$ para el He^4 se calcula midiendo la pendiente de la isoterma 6 K en la fig. 6-1(a) para $\rho_r = 2{,}2$. La pendiente, $(\partial c_v/\partial \rho_r)_T$, viene relacionada con $(\partial c_v/\partial v)_T$ por

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial c_v}{\partial \rho_r}\right)_T \left(\frac{\partial \rho_r}{\partial v}\right)_T = -\left(\frac{\partial c_v}{\partial \rho_r}\right)_T \frac{\rho_r^2}{0{,}0582} = 1{,}7 \times 10^5 \text{ J K}^{-1} \text{ m}^{-3}.$$

El valor de $(\partial^2 P/\partial T^2)_v$ para el He^4 se halla calculando los valores de la variación de la presión cuando la temperatura se modifica en 1 K, manteniendo ρ_r constante a 2,2 y midiendo la pendiente de la curva obtenida representando estos valores de $\Delta P/\Delta T$ en función de T. Este proceso da un valor de $T(\partial^2 P/\partial T^2)$ que está próximo a $1{,}7 \times 10^5$ J K^{-1} m^{-3}.

6-3 T Y P INDEPENDIENTES

En función de la entalpía $h = u + Pv$, el primero y segundo principios combinados nos dan,

$$ds = \frac{1}{T}(dh - v\,dP)$$

y considerando h en función de T y P,

$$dh = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T dP. \tag{6-17}$$

Por tanto,

$$ds = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P dT + \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T - v\right] dP.$$

Por otra parte

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T dP \tag{6-18}$$

y en consecuencia

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P, \tag{6-19}$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T - v\right]. \tag{6-20}$$

Igualando las derivadas parciales de segundo orden mixtas de s, resulta

$$\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T = -T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P + v = -\beta v T + v, \tag{6-21}$$

que es análoga a la ecuación (6-9). La dependencia de la entalpía con la presión a temperatura constante, puede, por tanto, calcularse a partir de la ecuación de estado o a partir de β, v y T.

Como $(\partial h/\partial T)_P = c_P$, la ecuación (6-17) puede tener la forma,

$$dh = c_P\,dT - \left[T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P - v\right] dP. \tag{6-22}$$

Utilizando la ecuación (6-21) y el hecho de que $(\partial h/\partial T)_P = c_P$, las derivadas parciales de s respecto a T y P son

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P = \frac{c_P}{T}, \tag{6-23}$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P. \tag{6-24}$$

Por tanto,

$$T\,dS = c_P\,dT - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P dP \tag{6-25}$$

y

$$\left(\frac{\partial c_P}{\partial P}\right)_T = -T\left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_P. \tag{6-26}$$

Continuando con nuestro ejemplo del He^4 a 6 K y 19,7 atm

$$\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T = (2{,}64 \times 10^{-2})[-(5{,}35 \times 10^{-2})(6) + 1] = 1{,}79 \times 10^{-2} \text{ m}^3 \text{ kilomol}^{-1}.$$

Análogamente

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P = \frac{14760}{6} = 2460 \text{ J kilomol K}^{-2},$$

y

$$\left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T = -(5{,}35 \times 10^{-2})(2{,}64 \times 10^{-2}) = -14{,}1 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ kilomol}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

6-4 P Y v INDEPENDIENTES

Se deja como ejercicio demostrar que si P y v se consideran independientes, resulta

$$\left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_v = \frac{c_v}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_v = \frac{c_v}{T}\frac{\kappa}{\beta} \tag{6-27}$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_P = \frac{c_P}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_P = \frac{c_P}{Tv\beta} \tag{6-28}$$

$$T\,ds = c_P\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_P dv + c_v\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_v dP. \tag{6-29}$$

Para el He^4 líquido,

$$\left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_v = 2{,}92 \times 10^{-3}\ \mathrm{m^3\ kilomol^{-1}\ K^{-1}}$$

y

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_P = 1{,}74 \times 10^{6}\ \mathrm{J\ K^{-1}\ m^{-3}}.$$

6-5 ECUACIONES *T ds*

A continuación se citan las tres expresiones $T\ ds$ deducidas en las secciones anteriores:

$$T\,ds = c_v\,dT + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v dv, \tag{6-30}$$

$$T\,ds = c_P\,dT - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P dP, \tag{6-31}$$

$$T\,ds = c_P\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_P dv + c_v\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_v dP. \tag{6-32}$$

Las tres ecuaciones anteriores se denominan ecuaciones «$T\ ds$». Ellas nos permiten calcular la cantidad de calor $d'q_r = T\ ds$ absorbido por cualquier sustancia homogénea en un proceso reversible y dividiendo por T, se obtienen expresiones de ds en función de las diferenciales de cada par de las variables de estado. También proporcionan relaciones entre pares de variables en un proceso adiabático reversible, en el cual s es una constante y $ds = 0$.

El aumento de la temperatura de un sólido o de un líquido cuando se comprime adiabáticamente, puede deducirse de la primera ecuación $T\ ds$. En función de β y κ, tenemos

$$T\,ds = 0 = c_v\,dT_s + \frac{\beta T}{\kappa}\,dv_s,$$

$$dT_s = -\frac{\beta T}{\kappa c_v}\,dv_s. \tag{6-33}$$

Si el volumen disminuye, dv_s es negativo y dT_s es positivo cuando β es positivo, pero es negativo cuando β es negativo. Por ello, generalmente, la temperatura de un sólido o de un líquido aumenta cuando su volumen disminuye adiabáticamente; por el contrario, la temperatura del agua entre 0°C y 4°C disminuye al comprimirla adiabáticamente.

Si se especifica un aumento de presión en vez de una disminución de volumen, la variación de temperaturas puede obtenerse de la segunda ecuación $T\ ds$:

$$T\,ds = 0 = c_P\,dT_s - \beta v T\,dP_s,$$

$$dT_s = \frac{\beta v T}{c_P}\,dP_s. \tag{6-34}$$

Cuando β es positivo, la temperatura aumenta al elevar la presión. Por ello, si se desea mantener constante la temperatura durante la aplicación de la presión, debe extraerse calor del sistema. La cantidad extraída puede hallarse también de la segunda ecuación $T\ ds$, haciendo $dT = 0$ y $T\ ds = d'q_T$. Así, resulta

$$d'q_T = -\beta v T\,dP_T. \tag{6-35}$$

La comparación de las ecuaciones (6-34) y (6-35) muestra que para una variación dada de presión, el calor que se desarrolla en un proceso isotérmico es igual al aumento de temperatura en un proceso adiabático, multiplicado por el calor específico a presión constante.

Consideremos una compresión adiabática de 10^{-3} kilomoles de He^4 líquido con una disminución en volumen del 1 %. Supondremos que para el He^4, β, T, κ, c_v y c_P permanecen constantes durante la compresión. Por tanto, según la ecuación (6-33)

$$dT_s = -\frac{(5{,}35 \times 10^{-2})(6)(2{,}64 \times 10^{-5})}{(9{,}42 \times 10^{-8})(9{,}95 \times 10^{3})}(-0{,}01) = 9 \times 10^{-5}\ \mathrm{K}.$$

Igualmente, si la presión que se ejerce sobre los 10^{-3} kilomoles de He^4 se incrementa en un 1 %, según la ecuación (6-34)

$$dT_s = \frac{(5{,}35 \times 10^{-2})(2{,}64 \times 10^{-5})(6)(19{,}7)(1{,}01 \times 10^{5})(0{,}01)}{1{,}48 \times 10^{4}} = 1{,}1 \times 10^{-5}\ \mathrm{K}.$$

El helio sólido es bastante blando, por lo cual β es grande y κ pequeño. Aun así, los cambios de temperatura durante los procesos adiabáticos son muy pequeños. Para los gases, las variaciones de temperatura durante un proceso adiabático pueden llegar a ser significativas.

El calor que debe extraerse de la misma muestra de He^4 para mantener la temperatura constante durante un proceso isotérmico con igual variación de volumen es

$$d'q_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v dv_T = -\frac{(6)(5{,}35 \times 10^{-2})(2{,}64 \times 10^{-5})(0{,}01)}{9{,}42 \times 10^{-8}} = -0{,}9 \text{ J kilomol}^{-1}.$$

Para un incremento isotérmico de presión,

$$d'q_T = -(5{,}35 + 10^{-2})(2{,}64 \times 10^{-5})(6)(19{,}7)(1{,}01 \times 10^5)(0{,}01)$$
$$= -0{,}17 \text{ J kilomol}^{-1}.$$

La presión necesaria para disminuir el volumen de una sustancia adiabáticamente se determina a partir de la tercera ecuación $T\,ds$:

$$T\,ds = 0 = \frac{\kappa c_v}{\beta} dP_s + \frac{c_P}{\beta v} dv_s,$$

y por tanto,

$$-\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_s = \kappa \frac{c_v}{c_P}. \tag{6-36}$$

Recuérdese que κ es el coeficiente de compresibilidad *isotérmica*, definido por la ecuación

$$\kappa = -\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T.$$

El primer miembro de la ecuación (6-36) define la compresibilidad *adiabática*, que debiera escribirse κ_s. (Para ser consecuentes, la compresibilidad isotérmica debiera escribirse κ_T; no obstante, continuaremos escribiendo κ.) Representando la relación c_P/c_v por γ, la ecuación (6-36) resulta

$$\kappa_s = \frac{\kappa}{\gamma}. \tag{6-37}$$

Como c_P es siempre mayor (o igual) que c_v, γ es siempre mayor (o igual) que la unidad, incluso para un sólido o un líquido y la compresibilidad adiabática es siempre menor (o igual) que la isotérmica. Esto es natural, porque un aumento de la presión produce un ascenso de la temperatura (excepto cuando $\beta = 0$) y la dilatación que resulta de este ascenso de temperatura compensa en alguna forma la contracción producida por la presión. Así, para un aumento dado de presión dP, la variación de volumen dv es menor en una compresión adiabática que en una compresión isotérmica y la compresibilidad es, por lo tanto, más pequeña.

Cuando una onda sonora atraviesa una sustancia, las compresiones y expansiones son más bien adiabáticas que isotérmicas. La velocidad de una onda de compresión en un sólido o en un líquido, como se sabe, es la raíz cuadrada del recíproco del producto de la densidad y de la compresibilidad; en este caso debe emplearse la compresibilidad adiabática en vez de la isotérmica. Inversamente, la compresibildad adiabática puede determinarse a partir de la medición de la velocidad de una onda de compresión y tal medida proporciona el método más preciso para determinar la relación c_P/c_v.

En nuestro ejemplo del He^4 líquido, $\gamma = 14\,760/9950 = 1{,}48$ y $\rho = 4/2{,}64 \times 10^{-2} = 162$ kg m^{-3}. Por tanto, la velocidad del sonido viene dada por

$$v = \left[\frac{1{,}48}{162(9{,}43 \times 10)^{-8}}\right]^{1/2} = 3{,}11 \times 10^3 \text{ m s}^{-1}.$$

Este valor es aproximadamente un 10 % inferior al que se obtiene por extrapolación de los datos de velocidad del sonido tomados a 20 atm por debajo de 4,5 K.

6-6 PROPIEDADES DE UNA SUSTANCIA PURA

Las relaciones generales deducidas en las secciones anteriores pueden utilizarse para calcular la entropía y la entalpía de una sustancia pura a partir de sus propiedades directamente medibles, a saber, los datos P-v-T y el calor específico a presión constante c_p. Como la temperatura y la presión son las magnitudes más fáciles de controlar experimentalmente, estas son las variables que se escogen normalmente. Según la segunda ecuación $T\,ds$ (6-31),

$$ds = \frac{c_P}{T} dT - \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P dP$$

y teniendo en cuenta la ecuación (6-22),

$$dh = c_P\,dT + \left[v - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P\right] dP.$$

Llamando s_0 y h_0 a la entropía y entalpía, respectivamente, para un estado de referencia arbitrario P_0, v_0 y T_0, resulta

$$s = \int_{T_0}^{T} \frac{c_P}{T} dT - \int_{P_0}^{P} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P dP + s_0 \tag{6-38}$$

y

$$h = \int_{T_0}^{T} c_P\,dT + \int_{P_0}^{P} \left[v - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P\right] dP + h_0. \tag{6-39}$$

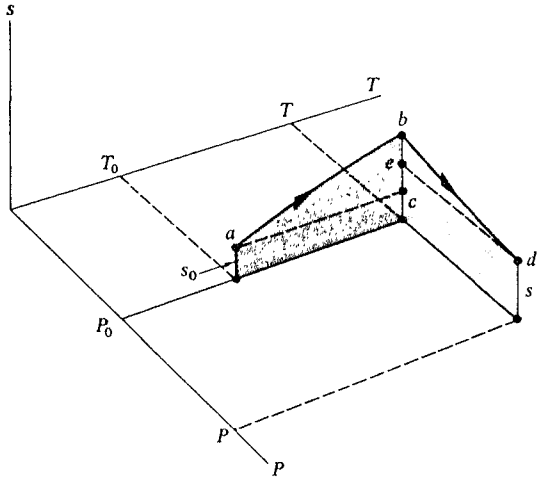


Fig. 6-2 Trayectorias de integración utilizadas en la evaluación de la entropía.

Como s y h son propiedades de un sistema, la diferencia entre sus valores en dos estados de equilibrio depende sólo de dichos estados y no del proceso por el cual el sistema pasa del primer estado al segundo. Por tanto, evaluemos las primeras integrales de cada una de las ecuaciones anteriores a la presión constante P_0 y las segundas integrales a una temperatura constante T. En la fig. 6-2 se ilustran las trayectorias de integración. La altura vertical del punto a por encima del plano P-T representa la entropía s_0 a la presión de referencia P_0 y a la temperatura de referencia T_0. La curva ab es la primera trayectoria de integración a la presión constante P_0. La primera integral de la ecuación (6-38) está representada por la longitud del segmento de línea bc. La curva bd es la segunda trayectoria de integración a la temperatura constante T y la segunda integral está representada por la longitud del segmento de línea be. La altura vertical del punto d por encima del plano P-T representa la entropía s a la presión P y temperatura T. La variación de entropía del sistema cuando pasa del estado a al estado d es justamente la diferencia de alturas verticales de a y d por encima del plano P-T. En la práctica, se utilizan otras trayectorias de integración que simplifican el tratamiento de los datos experimentales.

Al evaluar la primera integral debemos utilizar el calor específico a la presión de referencia P_0, o sea, c_{P_0}. Éste, naturalmente, debe expresarse en función de la temperatura. El coeficiente de dP en la segunda integral debe expresarse en función de P, a la temperatura constante T.

Con frecuencia, los datos de que se dispone de c_P corresponden a una presión P distinta a la de referencia P_0. La ecuación (6-26) puede entonces utilizarse para calcular c_{P_0} a partir de c_P y los datos P-v-T. Integrando la ecuación (6-26) a la temperatura constante T, tenemos

$$c_{P_0} = c_P + T\int_{P_0}^{P}\left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_P dP. \tag{6-40}$$

De este modo la entropía y la entalpía de un sistema pueden determinarse a partir de su ecuación de estado y de su calor específico en función de la temperatura, pudiéndose medir ambos experimentalmente.

6-7 PROPIEDADES DE UN GAS IDEAL

Las integrales de las ecuaciones (6-38), (6-39) y (6-40) se calculan fácilmente para un gas ideal. Así, resulta

$$v = RT/P, \qquad (\partial v/\partial T)_P = R/P, \qquad (\partial^2 v/\partial T^2)_P = 0.$$

Y por tanto, según la ecuación (6-40), el valor de c_P es el mismo para todas las presiones y función exclusiva de la temperatura. La entropía y la entalpía son entonces

$$s = \int_{T_0}^{T}\frac{c_P}{T}\,dT - R\ln\frac{P}{P_0} + s_0, \tag{6-41}$$

$$h = \int_{T_0}^{T} c_P\,dT + h_0. \tag{6-42}$$

Dentro de un intervalo de temperaturas, en el cual c_P pueda considerarse constante, estas ecuaciones se simplifican a

$$s = c_P\ln\frac{T}{T_0} - R\ln\frac{P}{P_0} + s_0, \tag{6-43}$$

$$h = c_P(T - T_0) + h_0. \tag{6-44}$$

Las magnitudes s_0 y h_0 son valores *arbitrarios* que se asignan a s y h en el estado de referencia T_0, P_0.

La entropía en función de la temperatura y del volumen o de la presión y del volumen, puede obtenerse ahora a partir de la ecuación de estado o por integración de la primera y tercera de las ecuaciones $T\,ds$. Los resultados

dentro de un intervalo de variables en los cuales los calores específicos pueden considerarse constantes son:

$$s = c_v \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{v}{v_0} + s_0, \tag{6-45}$$

$$s = c_v \ln \frac{P}{P_0} + c_P \ln \frac{v}{v_0} + s_0. \tag{6-46}$$

La energía interna u en función de T y P es

$$\begin{aligned} u &= h - Pv \\ &= \int_{T_0}^{T} c_P \, dT + h_0 - RT. \end{aligned}$$

Como para un gas ideal, $c_P = c_v + R$, también puede escribirse

$$u = \int_{T_0}^{T} c_v \, dT + u_0, \tag{6-47}$$

en donde u_0 es la energía interna en el estado de referencia. Esta ecuación podía haberse obtenido más fácilmente por integración directa de la ecuación (6-10). El método anterior fue utilizado para ilustrar cómo puede obtenerse u a partir de h y la ecuación de estado. Como para un gas ideal, c_v, (lo mismo que c_P), es función exclusiva de la temperatura, la energía interna es función también exclusiva de la temperatura. Si c_v se considera constante en el intervalo $T - T_0$, resulta

$$u = c_v(T - T_0) + u_0. \tag{6-48}$$

Para determinar la ecuación correspondiente en un proceso adiabático reversible, podemos hacer s = constante en cualquier expresión de la entropía. Así, de la ecuación (6-46),

$$\begin{aligned} c_v \ln P + c_P \ln v &= \text{constante}, \\ \ln P^{c_v} + \ln v^{c_P} &= \text{constante}, \\ P v^{c_P/c_v} &= \text{constante}, \end{aligned}$$

resultado bien conocido.

La cantidad de calor absorbida en un proceso reversible puede determinarse a partir de cualquiera de las ecuaciones $T\,ds$, haciendo $T\,ds = d'q$. Así, en un proceso isotérmico reversible, de la primera ecuación $T\,ds$ resulta,

$$d'q_T = P\,dv_T.$$

6-8 PROPIEDADES DE UN GAS DE VAN DER WAALS

A continuación haremos los mismos cálculos de la sección anterior, pero referidos a un gas de van der Waals. Estos sirven para demostrar cómo pueden determinarse las propiedades de un gas real si se conocen su ecuación de estado y su calor específico. Se ha seleccionado un gas de van der Waals por la relativa simplicidad de su ecuación de estado,

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT.$$

Las expresiones correspondientes a las propiedades de un gas de van der Waals son más simples si se eligen como variables T y v, en lugar de T y P. De la primera ecuación $T\,ds$,

$$ds = \frac{c_v}{T} dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v dv.$$

De la ecuación (6-16),

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_v = 0, \tag{6-49}$$

ya que P es función lineal de T. Es decir, c_v es función exclusiva de la temperatura y no varía con el volumen a temperatura constante.

De la ecuación de estado resulta

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v - b}.$$

Por tanto, si s_0 es la entropía en el estado de referencia P_0, v_0, T_0, resulta

$$s = \int_{T_0}^{T} \frac{c_v}{T} dT + R \ln\left(\frac{v - b}{v_0 - b}\right) + s_0. \tag{6-50}$$

Si se considera a c_v constante en el intervalo de temperatura,

$$s = c_v \ln \frac{T}{T_0} + R \ln\left(\frac{v - b}{v_0 - b}\right) + s_0.$$

La energía interna se obtiene de la ecuación (6-10),

$$\begin{aligned} du &= c_v \, dT + \left[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v - P\right] dv \\ &= c_v \, dT + \frac{a}{v^2} dv. \end{aligned}$$

Si u_0 es la energía en el estado de referencia,

$$u = \int_{T_0}^{T} c_v \, dT - a\left(\frac{1}{v} - \frac{1}{v_0}\right) + u_0$$

y si c_v es constante,

$$u = c_v(T - T_0) - a\left(\frac{1}{v} - \frac{1}{v_0}\right) + u_0. \tag{6–51}$$

La energía interna de un gas de van der Waals depende, por lo tanto, de su volumen específico, además de su temperatura. Observemos que en la ecuación de la energía aparece únicamente la constante a de van der Waals. La razón es que esta constante da una medida de las fuerzas de atracción entre las moléculas o de su energía potencial mutua, que cambia con las variaciones del volumen específico y la separación intermolecular crece o decrece. La constante b, en cambio, es proporcional al volumen ocupado por las propias moléculas y no afecta a la energía interna. Sin embargo, interviene en la expresión de la entropía, ya que esta magnitud, para un gas, depende del volumen en el cual se difunden las moléculas y el hecho de que las propias moléculas al ocupar algún espacio, hacen que el volumen disponible sea menor que el volumen del recinto.

La diferencia entre los calores específicos, según la ecuación (6-12), es

$$c_P - c_v = \frac{\beta^2 T v}{\kappa} = R \frac{1}{1 - \dfrac{2a(v-b)^2}{RTv^3}}.$$

El segundo término del denominador es un pequeño término correctivo, de tal modo que en él podemos sustituir $(v - b)$ por v y suponer que $Pv = RT$. Entonces, aproximadamente,

$$c_P - c_v \approx R\left(1 + \frac{2aP}{R^2T^2}\right). \tag{6–52}$$

La constante a para el dióxido de carbono vale 366×10^3 J m^3 kilomol^{-2} y, a la presión de 1 bar $= 10^5$ N m^{-2} y temperatura de 300 K,

$$\frac{2aP}{R^2T^2} \approx 10^{-2},$$

de modo que con un error del 1 %, $c_P - c_v = R$.

La relación entre T y v en un proceso adiabático reversible se obtiene haciendo $s =$ constante. Si suponemos que $c_v =$ constante, entonces, según la ecuación (6-50),

$$c_v \ln T + R \ln (v - b) = \text{constante},$$

o sea,

$$T(v - b)^{R/c_v} = \text{constante}. \tag{6–53}$$

El calor absorbido en un proceso isotérmico reversible, según la primera ecuación $T\,ds$, es

$$d'q_T = RT\frac{dv}{v - b}.$$

Como el cambio en energía interna es

$$du_T = a\frac{dv}{v^2},$$

el trabajo $d'w$, según el primer principio, es

$$d'w_T = d'q_T - du_T = \left(\frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2}\right) dv = P\,dv$$

y en un proceso finito,

$$w_T = RT \ln \frac{v_2 - b}{v_1 - b} + a\left(\frac{1}{v_2} - \frac{1}{v_1}\right). \tag{6–54}$$

6-9 PROPIEDADES DE UN LÍQUIDO O SÓLIDO SOMETIDO A PRESIÓN HIDROSTÁTICA

Las expresiones correspondientes a las propiedades de un líquido o sólido sometido a presión hidrostática pueden obtenerse introduciendo β, κ y c_P en las ecuaciones generales en función de T y P, T y v o P y v. Consideraremos, sin embargo, sólo el caso más simple especial en que β y κ pueden suponerse constantes.

En primer lugar obtendremos la ecuación de estado de un sólido o líquido a presión hidrostática. Sabemos que

$$dv = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T dP = \beta v\,dT - \kappa v\,dP.$$

Por tanto,

$$v = v_0 + \int_{T_0}^{T} \beta v\,dT - \int_{P_0}^{P} \kappa v\,dP,$$

en donde v_0 es el volumen específico a temperatura T_0 y presión P_0. La primera integral se calcula a la presión P_0 y la segunda a la temperatura T. Debido a los pequeños valores de β y κ para sólidos y líquidos, el volumen específico v variará sólo muy ligeramente, incluso para variaciones grandes de T y P. Por tanto, sólo se cometerá un pequeño error si suponemos que v es constante en las integrales e igual a v_0. Por consiguiente, si β y κ son también constantes, se obtiene la ecuación de estado aproximada

$$v = v_0[1 + \beta(T - T_0) - \kappa(P - P_0)]. \tag{6-55}$$

La entropía en función de T y P puede determinarse a partir de la segunda ecuación $T\,ds$:

$$s = \int_{T_0}^{T} \frac{c_P}{T}\,dT - \int_{P_0}^{P}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P dP + s_0. \tag{6-56}$$

Siguiendo el procedimiento descrito en la sección 6-6 y fig. 6-2, calculamos la primera integral a la presión P_0 (de modo que $c_P = c_{P_0}$) y la segunda a la temperatura T. Si c_P se ha medido a la presión atmosférica P, según la ecuación (6-40), resultará

$$c_{P_0} = c_P + \int_{P_0}^{P}\left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_P dP.$$

A partir de la ecuación de estado aproximada (6-55),

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = \beta v_0, \qquad \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_P = 0.$$

Por tanto, dentro de la aproximación en que β puede considerarse constante, podemos suponer que c_{P_0} es igual a su valor c_P a la presión atmosférica y sacarla fuera del signo integral en la ecuación (6-56).

Reemplazando $(\partial v/\partial T)_P$ en la ecuación (6-56) por la constante βv_0, que también podemos sacar fuera del signo integral, tenemos la expresión aproximada de la entropía:

$$s = c_P \ln\frac{T}{T_0} - \beta v_0(P - P_0) + s_0. \tag{6-57}$$

La entalpía puede calcularse a partir de la ecuación (6-39), reemplazando $(\partial v/\partial T)_P$ por βv_0.

La diferencia $c_P - c_v$ es

$$c_P - c_v = \frac{\beta^2 T v}{\kappa}.$$

Para el cobre a 1000 K,

$$\beta \simeq 6 \times 10^{-5}\ \mathrm{K^{-1}}, \qquad v \simeq 7{,}2 \times 10^{-3}\ \mathrm{m^3\ kilomol^{-1}}$$
$$\kappa \simeq 10 \times 10^{-12}\ \mathrm{m^2\ N^{-1}}$$

y por tanto

$$c_P - c_v \simeq 4300\ \mathrm{J\ kilomol^{-1}\ K^{-1}}$$

que equivale a $0{,}52R$ y concuerda bien con los gráficos de c_P y c_v de la fig. 3-10. A temperaturas bajas, β y T son ambos pequeños y aproximadamente por debajo de 350 K, c_P y c_v son prácticamente iguales.

6-10 EXPERIMENTOS DE JOULE Y JOULE-THOMSON

En la sección 4-5 se describieron los experimentos de Gay-Lussac y Joule y de Joule y Thomson, basados exclusivamente en el primer principio y se dedujeron las ecuaciones

$$\eta \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_u = -\frac{1}{c_v}\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T,$$
$$\mu \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_h = -\frac{1}{c_P}\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T.$$

Hemos demostrado ahora que combinando el primero y segundo principios se pueden calcular las magnitudes $(\partial u/\partial v)_T$ y $(\partial h/\partial P)_T$ a partir de la ecuación de estado de un sistema por las ecuaciones (6-9) y (6-21):

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v - P,$$
$$\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T = -T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P + v.$$

Para un gas de van der Waals,

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = \frac{a}{v^2},$$
$$\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T = \frac{RTv^3 b - 2av(v-b)^2}{RTv^3 - 2a(v-b)^2}.$$

Por tanto, en una expansión tipo Joule de un gas de van der Waals,

$$\eta = \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_u = -\frac{a}{c_v v^2}$$

y en un cambio finito de volumen (suprimiendo el subíndice u por razones de simplicidad),

$$T_2 - T_1 = \frac{a}{c_v}\left(\frac{1}{v_2} - \frac{1}{v_1}\right). \tag{6-58}$$

Así, para un cambio dado de volumen específico, la variación esperada de temperatura es proporcional a la constante a de van der Waals, que es una medida de la fuerza de atracción intermolecular. Para un gas ideal, $a = 0$ y la variación de temperatura es cero. Como v_2 es necesariamente mayor que v_1, T_2 es menor que T_1 para todos los gases reales.

En una expansión tipo Joule-Thomson de un gas de van der Waals,

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_h = -\frac{1}{c_P}\frac{RTv^3b - 2av(v-b)^2}{RTv^3 - 2a(v-b)^2}. \tag{6-59}$$

La *curva de inversión* de la fig. 4-4(b) es el lugar geométrico de los puntos en los cuales $(\partial T/\partial P)_h = 0$, y la temperatura en cada punto es la *temperatura de inversión* T_i. Por tanto, haciendo $(\partial T/\partial P)_h = 0$ en la ecuación (6-59), se obtiene la ecuación de la curva de inversión de un gas de van der Waals,

$$T_i = \frac{2a(v-b)^2}{Rv^2b}. \tag{6-60}$$

La relación entre T_i y la presión correspondiente P_i se obtiene eliminando v entre esta ecuación y la ecuación de estado. La curva resultante tiene la misma forma general que la observada experimentalmente en los gases reales, aunque la concordancia numérica no es grande.

Cuando se usa el efecto Joule-Thomson para licuar un gas, éste debe enfriarse previamente por debajo de su temperatura máxima de inversión, lo cual ocurre cuando la presión es pequeña y el volumen específico grande. Podemos entonces aproximar $(v - b)$ en la ecuación (6-60) por v y, en un gas de van der Waals,

$$T_i(\text{max}) = \frac{2a}{Rb}. \tag{6-61}$$

La tabla 2-1 nos muestra que los valores de b (que es una medida del tamaño molecular) son aproximadamente los mismos para todos los gases,

de modo que el valor máximo de T_i para un gas de van der Waals es prácticamente proporcional a a. La tabla 6-1 nos ofrece los valores de $2a/Rb$ para el dióxido de carbono, el hidrógeno y el helio y para su comparación se ofrecen también los valores observados de T_i. El acuerdo es sorprendentemente bueno. Para que el hidrógeno se enfríe por medio de una expansión Joule-Thomson, es preciso enfriarlo previamente a unos 200 K, lo cual se suele realizar con ayuda de nitrógeno líquido. El helio debe enfriarse a unos 40 K, que puede hacerse con hidrógeno líquido o dejándole que realice trabajo adiabático.

Tabla 6-1 Valores calculados y observados de la temperatura máxima de inversión.

Gas	a (J m³ kilomol⁻²)	b (m³ kilomol⁻¹)	$2a/Rb$	T_i (max)
CO_2	366×10^3	0,0429	2040 K	~1500 K
H_2	24,8	0,0266	224 K	200 K
He	3,44	0,0234	35 K	~40 K

6-11 TEMPERATURA EMPÍRICA Y TERMODINÁMICA

En la sección 5-2 se definió la temperatura termodinámica por la ecuación

$$T = A\phi(\theta), \tag{6-62}$$

en donde A es una constante arbitraria y $\phi(\theta)$ una función de la temperatura empírica θ medida por un termómetro que utiliza una propiedad termométrica arbitraria. La forma de la función $\phi(\theta)$ no necesita conocerse para determinar la temperatura T de un sistema, ya que de la definición anterior resulta que la relación entre dos temperaturas termodinámicas es igual al cociente entre las cantidades de calor absorbidas y cedidas en un ciclo de Carnot. En principio, pues, la temperatura termodinámica de un sistema puede determinarse midiendo estos intercambios y de hecho, se sigue a veces este procedimiento en experiencias a muy bajas temperaturas.

A continuación, veremos cómo la función $\phi(\theta)$ puede determinarse para cualquier termómetro de gas lleno a una presión específica P_3 en el punto triple, de modo que T puede determinarse a partir de la ecuación (6-62), sin necesidad de extrapolar a cero la presión P_3 como en la fig. 1-4. Se supone que la ecuación de estado del gas y su ecuación de energía se han determinado en la escala de temperaturas empíricas θ definida por el gas, de modo

que P y U se conocen experimentalmente como funciones de V y θ. Partiremos de la ecuación (6-9),

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P.$$

Como T es función exclusiva de θ, el valor constante de T implica también el valor constante de θ y $(\partial\theta/\partial T)_V = d\theta/dT$. Por tanto, podemos escribir

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\theta = T\left(\frac{\partial P}{\partial \theta}\right)_V \frac{d\theta}{dT} - P$$

o

$$\frac{dT}{T} = \frac{(\partial P/\partial\theta)_V}{P + (\partial U/\partial V)_\theta}\, d\theta. \tag{6-63}$$

Como el primer miembro de esta ecuación es sólo función de T, el segundo miembro debe ser sólo función de θ. Si representamos el coeficiente de $d\theta$ por $g(\theta)$,

$$g(\theta) \equiv \frac{(\partial P/\partial\theta)_V}{P + (\partial U/\partial V)_\theta},$$

será

$$\frac{dT}{T} = g(\theta)\, d\theta$$

y

$$\ln T = \int g(\theta)\, d\theta + \ln A',$$

$$T = A' \exp\left[\int g(\theta)\, d\theta\right], \tag{6-64}$$

en donde A' es una constante de integración. Comparando con la ecuación (6-62), resulta para la función $\phi(\theta)$ el valor

$$\phi(\theta) = \exp\left[\int g(\theta)\, d\theta\right], \tag{6-65}$$

si $A = A'$. Como $g(\theta)$ puede determinarse experimentalmente, la temperatura termodinámica T, correspondiente a cualquier temperatura empírica θ, puede calcularse a partir de la ecuación (6-64).

Como ejemplo, supongamos que se trata de un gas que cumple la ley de Boyle, es decir, que se ha comprobado experimentalmente que el producto

PV es constante a temperatura constante. Elegimos el producto PV como propiedad termométrica X y definimos la temperatura empírica θ del modo siguiente:

$$\theta = \theta_3 \frac{PV}{(PV)_3}, \tag{6-66}$$

en donde $(PV)_3$ es el valor del producto PV en el punto triple y θ_3 el valor arbitrario asignado a θ en el punto triple. Por tanto,

$$P = \frac{(PV)_3}{\theta_3}\frac{\theta}{V}$$

y

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \theta}\right)_V = \frac{(PV)_3}{\theta_3 V}.$$

Si, además, hemos deducido del experimento de Joule que la energía interna del gas es independiente del volumen y función exclusiva de la temperatura,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\theta = 0$$

y

$$g(\theta) = \frac{(PV)_3}{PV\theta_3} = \frac{1}{\theta}.$$

Por tanto,

$$\int g(\theta)\, d\theta = \int \frac{d\theta}{\theta} = \ln \theta,$$

$$\phi(\theta) = \exp\left[\int g(\theta)\, d\theta\right] = \exp(\ln\theta) = \theta$$

y finalmente

$$T = A\theta.$$

En este caso, la función $\phi(\theta)$ es igual a θ y la temperatura termodinámica T es directamente proporcional a la temperatura empírica θ. Pero un gas que obedece a la ley de Boyle y cuya energía interna es sólo función de la temperatura, es un gas ideal y la temperatura empírica θ es la temperatura del gas ideal. Esto está de acuerdo con el resultado obtenido anteriormente al analizar un ciclo de Carnot realizado por un gas ideal.

Obsérvese que si la única condición que se impone al gas es obedecer la ley de Boyle, la temperatura empírica definida por la ecuación (6-66) no

s directamente proporcional a la temperatura termodinámica, excepto cuan-
o además $(\partial U/\partial V)_\theta = 0$ y entonces $g(\theta)$ se reducirá a $1/\theta$.

-12 SISTEMAS MULTIVARIABLES. PRINCIPIO DE CARATHÉODORY

Iasta ahora hemos considerado sólo sistemas cuyo estado puede definirse
or los valores de *dos* variables independientes, tales como la presión P y la
emperatura T. El volumen V se determina entonces por la ecuación de es-
ado y la energía interna U por la ecuación de la energía. Para generalizar,
amemos X a la variable extensiva correspondiente al volumen V e Y a la
ariable intensiva asociada correspondiente a la presión P. El trabajo $d'W$
n un proceso reversible infinitesimal es, por tanto, $Y\,dX$ y el primer prin-
ipio establece que en este proceso

$$d'Q_r = dU + d'W = dU + Y\,dX. \tag{6-67}$$

Si elegimos U y X como variables independientes que determinan el es-
ado del sistema, teniendo en cuenta la ecuación de estado y la ecuación de
a energía, podemos determinar Y en función de U y X y la ecuación (6-67)
xpresa la diferencial inexacta $d'Q_r$ en función de U y X y sus diferenciales.

En los textos de matemáticas se demuestra que toda ecuación que ex-
resa una diferencial inexacta en función de *dos* variables independientes y
us diferenciales, posee *siempre* un *denominador integrante* y que cuando la
cuación se divide por este denominador, el primer miembro se convierte
n una diferencial *exacta*. Como, por otra parte, hemos demostrado que $d'Q_r/T$
s la diferencial exacta dS, resulta que en este caso el denominador inte-
rante es la temperatura termodinámica T y

$$\frac{d'Q_r}{T} = dS = \frac{1}{T}\,dU + \frac{Y}{T}\,dX$$

sea,

$$T\,dS = dU + Y\,dX. \tag{6-68}$$

Consideremos ahora el caso general de un sistema *multivariable* para el
ual son necesarias *más* de dos variables independientes para especificar el
stado. Bastará considerar un sistema de 3 variables (esto es, tres variables
ndependientes). Como ejemplo, tomemos un gas paramagnético en un campo
nagnético externo $\mathcal{H}$, cuyo estado puede especificarse por su volumen V,
u momento magnético M y su temperatura T. El trabajo $d'W$ en un proceso
eversible verificado por tal sistema es

$$d'W = P\,dV - \mathcal{H}\,dM. \tag{6-69}$$

Sean X_1 y X_2 las dos variables extensivas (correspondientes a V y $-M$) e Y_1 e Y_2 las variables intensivas asociadas (correspondientes a P y $\mathcal{H}$). En general,

$$d'W = Y_1\,dX_1 + Y_2\,dX_2$$

y según el primer principio,

$$d'Q_r = dU + d'W = dU + Y_1\,dX_1 + Y_2\,dX_2. \tag{6-70}$$

Si elegimos U, X_1 y X_2 como variables independientes que determinan el estado del sistema, esta ecuación expresará la diferencial inexacta $d'Q_r$ en función de *tres* variables independientes y sus diferenciales. Al contrario que la correspondiente ecuación (6-67) para un sistema de 2 variables, una ecuación como la (6-70) que expresa una diferencial inexacta en función de las diferenciales de *tres* (o más) variables independientes no posee *necesariamente* un denominador integrante, aunque *puede* tener uno y ciertamente tiene uno si las variables son las que definen un sistema termodinámico.

Para demostrar que esto es cierto, volvamos a la afirmación de la sección 5-2, según la cual, cuando *un sistema cualquiera* recorre un ciclo de Carnot, la relación $|Q_2|/|Q_1|$ tiene el mismo valor para el mismo par de temperaturas de las fuentes. Luego, por complejo que sea un sistema, podemos siempre definir la temperatura termodinámica por la ecuación

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

y por el mismo razonamiento que en la sección 5-3, la variación de entropía de un sistema multivariable puede definirse en la forma

$$dS = \frac{d'Q_r}{T}.$$

Por tanto, cuando la ecuación (6-70) se divide por T, el primer miembro se convierte en la diferencial exacta dS y la temperatura termodinámica T es, entonces, un denominador integrante de $d'Q_r$, independientemente de la complejidad del sistema. La ecuación (6-70) se escribirá

$$\frac{d'Q_r}{T} = dS = \frac{1}{T}\,[dU + Y_1\,dX_1 + Y_2\,dX_2],$$

de donde resulta

$$T\,dS = dU + Y_1\,dX_1 + Y_2\,dX_2. \tag{6-71}$$

Como la entropía S es una propiedad de todo sistema, puede considerarse como función de tres cualesquiera de las variables que determinan el estado de un sistema de 3 variables. Así, si consideramos X_1, X_2 y la temperatura T como variables independientes, la *ecuación de la entropía* del sistema es

$$S = S(T, X_1, X_2).$$

Si S es constante, la ecuación anterior es la de una *superficie* en un espacio tridimensional T-X_1-X_2. Es decir, todos los procesos isoentrópicos realizados por el sistema y para los cuales S tiene cierto valor constante, por ejemplo, S_1, están representados sobre una sola superficie en un diagrama T-X_1-X_2. Todos los procesos, para los cuales S tiene un valor constante S_2, están sobre una segunda superficie y así sucesivamente. Estas *superficies* isoentrópicas son una generalización de las *curvas* isoentrópicas de un sistema de 2 variables. De igual modo, todos los procesos *isotérmicos* para una temperatura determinada descansan sobre una sola superficie, que en un diagrama T-X_1-X_2 es un plano perpendicular al eje de temperaturas. En general, para un sistema definido por m variables independientes, en donde $m > 3$, los procesos isotérmicos e isoentrópicos se mantienen sobre hipersuperficies de $(m-1)$ dimensiones, en un hiperespacio de m dimensiones.

Es de interés considerar la representación geométrica en un diagrama T-X_1-X_2 de los posibles ciclos de Carnot que pueden realizarse por un sistema de 3 variables. La fig. 6-3 muestra porciones de dos superficies isotérmicas a las temperaturas T_2 y T_1 y de dos superficies isoentrópicas a las entropías S_2 y S_1, siendo $S_2 > S_1$.

Supongamos que iniciamos un ciclo de Carnot en un punto, en el cual $T = T_2$ y $S = S_1$. Cualquier curva en el plano $T = T_2$, desde la intersección de este plano con la superficie $S = S_1$ hasta su intersección con la superficie $S = S_2$, representa un proceso isotérmico a la temperatura T_2, durante el cual la entropía crece de S_1 a S_2. El proceso podría partir de cualquiera de los puntos a_1, a_2, a_3, etc. y terminar en cualquiera de los puntos b_1, b_2, b_3, etc. Incluso un proceso tal como el a_1-a_3-b_1-b_3 satisface las condiciones. (Cualquier proceso representado por la línea de intersección de una superficie isotérmica con otra isoentrópica, como los procesos a_1-a_3 y b_1-b_3, posee la interesante propiedad de ser *a la vez isotérmico e isoentrópico.*) Así, en contraste con un sistema de 2 variables para el cual sólo es posible *un* proceso isotérmico entre las entropías S_1 y S_2 para una determinada temperatura, en un sistema de 3 variables (o en un sistema multivariable) existe un número infinito de tales procesos.

El paso siguiente en el ciclo consistirá en una curva cualquiera situada sobre la superficie isoentrópica $S = S_2$, desde un punto tal como el b_1, b_2, b_3, etc., hasta un punto como el c_1, c_2, c_3, etc. El ciclo se completa por cualquier proceso en el plano $T = T_1$ hasta alcanzar la superficie $S = S_1$ y un proceso final en esta superficie hasta el punto de partida.

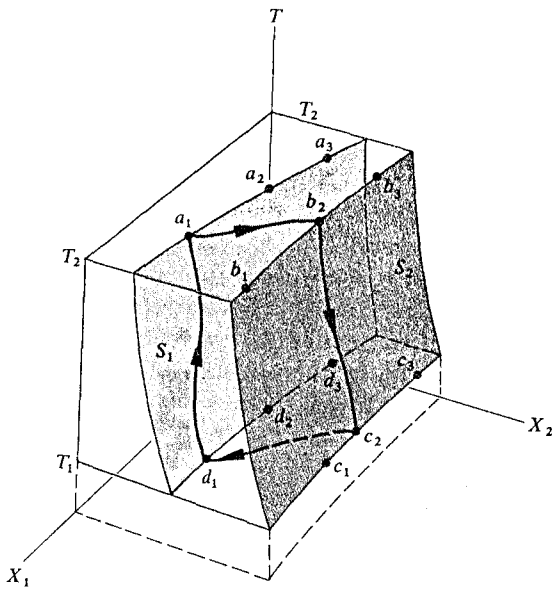


Fig. 6-3 Cualquier proceso como el a_1-b_2-c_2-d_1-a_1 es un ciclo de Carnot en un sistema de 3 variables.

Obsérvese que el flujo de calor Q es el mismo en todos los procesos isotérmicos reversibles a una temperatura determinada entre las superficies isoentrópicas S_1 y S_2, ya que en tales procesos $Q = T(S_2 - S_1)$.

Cuando cualquiera de los procesos cíclicos descritos anteriormente se representa en el plano T-S, su forma es exactamente la misma que en un sistema de 2 variables, es decir, como se indica en la fig. 5-4, se trata de un rectángulo con lados paralelos a los ejes T y S.

Ya indicamos anteriormente que los únicos estados de un sistema de 2 variables que pueden alcanzarse a partir de un estado determinado por un proceso adiabático son aquellos para los cuales la entropía es igual o mayor que la del estado inicial. Todos los estados *adiabáticamente accesibles* se encuentran sobre la *curva* isoentrópica que pasa por dicho estado o a un mismo lado de esa curva. Lo mismo es cierto para un sistema de 3 variables, excepto que los estados accesibles se encuentran sobre la *superficie* isoentrópica que pasa por dicho estado o a un mismo lado de aquella superficie, es decir, aquel lado para el cual la entropía es mayor. Los estados de entropía

nferior a la inicial se encuentran al otro lado de la superficie y son *adiabá-icamente inaccesibles* desde dicho estado.

Carathéodory* tomó la propiedad de la *inaccesibilidad adiabática* como unto de partida del segundo principio. El principio de Carathéodory esta-lece que **en la inmediata vecindad de todo estado de equilibrio de un siste-ıa termodinámico existen otros estados que no pueden alcanzarse desde icho estado por vía adiabática.** Carathéodory demostró así, siguiendo un aborioso camino matemático, que si éste es el caso, una expansión como la cuación (6-70) de tres (o más) variables independientes, necesariamente osee un denominador integrante. El razonamiento matemático es complejo prescindiremos de su desarrollo.

Partiendo del principio de Carathéodory puede deducirse la existencia de a temperatura termodinámica y de la función entrópica. En este libro hemos nvertido el argumento y partiendo de un enunciado relacionado con las antidades de calor absorbidas y liberadas en un ciclo de Carnot, junto con l principio del aumento de entropía, hemos demostrado que el principio de arathéodory es una consecuencia necesaria.

ROBLEMAS

-1 Expresar $(\partial u/\partial P)_T$ en forma normal por: (a) el método utilizado para obtener a ecuación (6-9) y (b) el método de Bridgman. (c) Determinar $(\partial u/\partial P)_T$ para n gas ideal.

-2 (a) Hallar la diferencia $c_P - c_v$ del mercurio a la temperatura de 0°C y pre-ión de 1 atm, tomando los valores de β y κ de la fig. 2-17. La densidad del mer-urio es $13{,}6 \times 10^3$ kg m^{-3} y el peso atómico 200,6. (b) Determinar la relación $c_P - c_v)/3R$.

-3 La ecuación de estado de cierto gas es $(P + b)v = RT$. (a) Determinar $c_P - c_v$. b) Calcular la variación de entropía en un proceso isotérmico. (c) Demostrar que $_v$ es independiente de v.

-4 La ecuación de energía de una sustancia viene dada por $u = aT^2v$, en donde es una constante. (a) ¿Qué información puede deducirse de la entropía de la sus-ancia? (b) ¿Qué limitaciones tiene la ecuación de estado de la sustancia? (c) ¿Qué tras mediciones pueden realizarse para determinar la entropía y la ecuación de stado?

-5 La ecuación de estado de una sustancia se expresa por $(P + b)v = RT$. ¿Qué nformación puede deducirse respecto de la entropía, la energía interna y la en-alpía de la sustancia? ¿Qué otras mediciones experimentales deberían realizarse ara determinar todas las propiedades de la sustancia?

-6 Una sustancia cumple las propiedades $(\partial u/\partial v)_T = 0$ y $(\partial h/\partial P)_T = 0$. (a) Demos-rar que la ecuación de estado debe ser $T = APv$, en donde A es una constante. b) ¿Qué información adicional es necesaria para especificar la entropía de la sus-ancia?

* Constantin Carathéodory, matemático griego (1873-1950).

6-7 Expresar $(\partial h/\partial v)_T$ en forma normal por: (a) el método utilizado para deducir la ecuación (6-21) y (b) el método deducido por Bridgman. (c) Determinar el valor de $(\partial h/\partial v)_T$ para un gas ideal.

6-8 Demostrar que $T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_h = \frac{c_P}{1 - \beta T}$.

6-9 Demostrar que $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_h - \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_s = -\frac{v}{c_P}$.

6-10 Deducir: (a) ecuación (6-21), (b) ecuación (6-27), (c) ecuación (6-28) y (d) ecuación (6-29).

6-11 Deducir la ecuación (6-27) por el método de Bridgman.

6-12 Deducir la ecuación (6-12) (relación $c_P - c_v$) a partir de las ecuaciones $T\,ds$.

6-13 Demostrar que la diferencia entre las compresibilidades isotérmica y adiabática es

$$\kappa - \kappa_s = \frac{T\beta^2 v}{c_P}.$$

6-14 Demostrar que $(\partial h/\partial v)_s = \gamma/\kappa$.

6-15 ¿Puede determinarse la ecuación de estado de una sustancia y el valor de c_P en función de T si $s(P, T)$ y $h(P, T)$ son conocidos? Si no es así, ¿qué información adicional se necesita?

6-16 Hill y Lounasmaa afirman que todas las propiedades termodinámicas del helio líquido pueden calcularse en el intervalo de temperaturas 3 a 20 K y hasta 100 atm de presión a partir de las mediciones de c_v, $(\partial P/\partial T)_v$ y P en función de T para diversas densidades del helio. (a) Demostrar que son correctas, deduciendo las expresiones de u, s y h en función de las magnitudes determinadas experimentalmente. (b) ¿Cuáles de las mediciones no son absolutamente necesarias para la especificación completa de todas las propiedades del He^4 en el intervalo dado de temperaturas y presiones dado? Razonar la respuesta.

6-17 Utilizar los datos de las figs. 6-1(a) y 6-1(b) para calcular la variación de entropía de 10^{-3} kilomoles de He^4 que tiene lugar cuando su temperatura y densidad reducida varían respectivamente de 6 K y 2,2 a 12 K y 2,6.

6-18 (a) Deducir las ecuaciones (6-45) y (6-46). (b) Deducir las expresiones de $h(T, v)$ y $h(P, v)$ para un gas ideal.

6-19 Supongamos que c_P en un gas ideal viene dado por $c_P = a + bT$, en donde a y b son constantes. (a) ¿Cuál es la expresión de c_v para este gas? (b) Utilizar la expresión de c_P en las ecuaciones (6-41) y (6-42) para obtener las expresiones de la entropía y entalpía específicas de un gas ideal en función de los valores correspondientes a un estado de referencia. (c) Deducir una expresión para la energía interna de un gas ideal.

6-20 Un kilomol de un gas ideal experimenta un proceso de expansión libre en el cual la presión pasa de 4 atm a 1 atm. La temperatura inicial del gas es 50°C. (a) ¿Qué trabajo hubiera realizado el gas ideal de haberse expandido reversible-

mente hasta el mismo estado final a temperatura constante? (b) ¿Cuál es el incremento de entropía del universo como resultado del proceso de expansión libre?

6-21 Demostrar que la entalpía específica de un gas de van der Waals viene dada por $c_v T - 2a/v - RTv/(v-b)$ + constante.

6-22 Se aumenta la presión sobre un trozo de cobre a la temperatura de 0°C, isotérmica y reversiblemente, desde 1 atm a 1000 atm. Suponer que β, κ y ρ son constantes e iguales respectivamente a 5×10^{-5} K^{-1}, 8×10^{-12} N^{-1} m^2 y $8{,}9 \times 10^3$ kg m^{-3}. Calcular: (a) el trabajo realizado sobre el cobre por kilogramo, (b) el calor desarrollado, (c) ¿qué conclusión se extrae del hecho que el calor que se desprende es mayor que el trabajo que se le entrega?, (d) ¿cuál sería el ascenso de temperatura del cobre, si la compresión fuera adiabática en vez de isotérmica? Explicar las aproximaciones realizadas.

6-23 Para un sólido cuya ecuación de estado viene dada por la ecuación (6-55) y para el cual c_P y c_v son independientes de T, demostrar que la energía interna específica y la entalpía específica se expresan por las ecuaciones

$$u = c_v(T - T_0) + \left[\left(2\beta T_0 + \frac{v}{v_0} - 1\right)\frac{1}{2\kappa} - P_0\right](v - v_0) + u_0$$

y

$$h = c_P(T - T_0) + v_0(P - P_0)\left[1 - \beta T_0 - \frac{\kappa}{2}(P - P_0)\right] + h_0.$$

6-24 En las figs. 2-16, 2-17, 3-10 y 3-11 se consignan datos sobre el cobre y mercurio. ¿Son suficientes estos datos para determinar todas las propiedades del cobre y del mercurio entre 500 y 1000 K? Si es así, determinar expresiones para la entropía y la entalpía. Si no, especificar la información necesaria.

6-25 La tabla siguiente da el volumen de 1 g de agua a diversas temperaturas y presión de 1 atm.

t(°C)	V(cm^3)	t(°C)	V(cm^3)
0	1,00013	20	1,00177
2	1,00003	50	1,01207
4	1,00000	75	1,02576
6	1,00003	100	1,04343
10	1,00027		

Calcúlese con la mayor precisión posible, la variación de temperatura cuando la presión del agua, en una prensa hidráulica, aumenta reversible y adiabáticamente desde la presión de 1 atm a la de 1000 atm. Cuando la temperatura inicial sea: (a) 2°C, (b) 4°C, (c) 50°C. Formúlense hipótesis y efectúense aproximaciones razonables, indicándolas.

6-26 La compresibilidad isotérmica del agua es 50×10^{-6} atm^{-1} y $c_p = 4{,}18 \times 10^3$ J kg^{-1} K^{-1}. Otras propiedades del agua se dan en el problema anterior. Calcular el

trabajo realizado cuando la presión de 1 g de agua en una prensa hidráulica se incrementa reversiblemente de 1 atm a 10 000 atm: (a) isotérmicamente, (b) adiabáticamente. (c) Calcular el calor desarrollado en el proceso isotérmico.

6-27 Representar un ciclo de Carnot en el plano h-s para: (a) un gas ideal, (b) un gas de van der Waals, (c) un sólido. Efectuar aproximaciones razonables. (Véanse los problemas 6-21 y 6-23 para las expresiones de la entalpía específica.)

6-28 Calcular η y μ para un gas cuya ecuación de estado viene dada por: (a) $P(v-b) = RT$ y (b) $(P+b)v = RT$, en donde b es una constante. Suponer que c_v y c_p son constantes.

6-29 Suponer que el helio obedece a la ecuación de estado de van der Waals y determinar la variación de temperatura que tiene lugar cuando un kilomol de gas helio experimenta una expansión de Joule a 20 K a la presión atmosférica. El volumen inicial del helio es 0,12 m^3. (Consultar las tablas 2-1 y 9-1 para los datos necesarios.) Describir las aproximaciones realizadas.

6-30 Dióxido de carbono a la presión inicial de 100 atm y temperatura de 300 K experimenta una expansión adiabática libre hasta un volumen final que es 10 veces el volumen inicial. Hallar la variación de temperatura y el aumento de entropía, suponiendo: (a) que el CO_2 es un gas ideal, (b) que es un gas de van der Waals. (Utilizar las tablas 2-1 y 9-1 y realizar aquellas aproximaciones que se consideren razonables.)

6-31 Partiendo de la ecuación de estado de van der Waals, deducir las ecuaciones (6-59) y (6-60).

6-32 Suponiendo que el helio es un gas de van der Waals, calcular la presión de modo que su temperatura de inversión sea 20 K. (Ver la tabla 6-1 para los datos necesarios.)

6-33 El gas helio del problema 6-29 experimenta un proceso de expansión libre. Calcular el coeficiente de Joule-Thomson para: (a) 20 K y (b) 150 K. (c) Calcular en cada proceso la variación de temperatura del helio si la presión final es 1 atm, suponiendo que μ es independiente de P y T.

6-34 Calcular la temperatura máxima de inversión del helio.

6-35 Demostrar que si P y θ se escogen como variables independientes, la relación entre la temperatura termodinámica T y la temperatura empírica θ en la escala de cualquier termómetro de gas es

$$\frac{dT}{T} = \frac{(\partial v/\partial \theta)_P}{v - (\partial h/\partial P)_\theta}\, d\theta.$$

6-36 (a) Demostrar que en la escala de temperaturas empíricas θ de cualquier termómetro de gas se cumple

$$\frac{dT}{T} = \frac{(\partial P/\partial \theta)_v}{P - \eta c_v}\, d\theta = \frac{(\partial v/\partial \theta)_P}{v + \mu c_P}\, d\theta,$$

en donde η y μ son respectivamente los coeficientes de Joule y de Joule-Thomson del gas. (b) Demostrar también que

$$\frac{dT}{T} = \frac{(\partial P/\partial \theta)_v}{(c_P - c_v)(\partial \theta/\partial v)_P}\, d\theta.$$

7 En una sustancia paramagnética, el trabajo específico en un proceso reversible es $-\mathcal{H}\,dm$. (a) Considerar que el estado de la sustancia se define por el momento magnético por unidad de volumen m y cierta temperatura empírica θ. Demostrar que

$$\frac{dT}{T} = \frac{(\partial\mathcal{H}/\partial\theta)_m}{\mathcal{H} - (\partial u/\partial m)_\theta}\,d\theta.$$

) Experimentalmente se encuentra que en un cierto intervalo de variables no masiado grande, la relación $(\mathcal{H}/m)$ es constante a temperatura constante. (Esto corresponde con la ley de Boyle de un gas, según la cual PV es constante a mperatura constante.) Elegir la relación $(\mathcal{H}/m)$ como propiedad termométrica X definir una temperatura empírica θ en la forma usual. Demostrar que la tempetura termodinámica T es directamente proporcional a θ sólo si la energía interna es independiente de m a temperatura constante.

8 (a) Representar en un diagrama T-V-M dos superficies de entropía constante ra un gas ideal que obedezca a la ley de Curie. (b) Utilizando las dos superficies la parte (a) junto con dos superficies isotérmicas, representar dos posibles clos de Carnot para este sistema. (c) Deducir la relación entre M y V para prosos simultáneamente isotérmicos e isoentrópicos. Representar el proceso en el ano V-M.

9 Los estados a y b de la fig. 6-4 pertenecen a una línea de valores x_1 y x_2 constantes. (a) Demostrar que ambos, a y b, no pueden alcanzarse por procesos isoentrópicos a partir del estado i, probando que el ciclo i-a-b-i viola el enunciado de elvin-Planck del segundo principio.

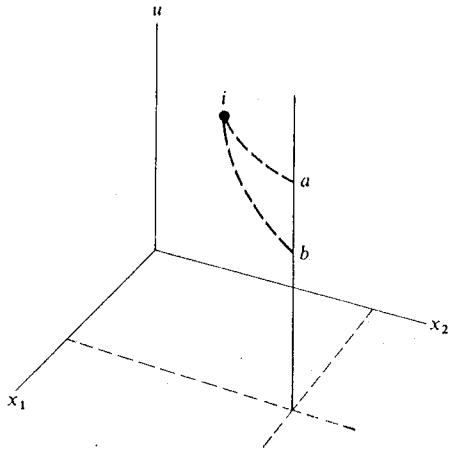


Figura 6-4

Capítulo 7

Potenciales termodinámicos

7-1 FUNCIÓN DE HELMHOLTZ Y FUNCIÓN DE GIBBS
7-2 POTENCIALES TERMODINÁMICOS
7-3 RELACIONES DE MAXWELL
7-4 EQUILIBRIO ESTABLE E INESTABLE
7-5 TRANSICIONES DE FASE
7-6 ECUACIÓN DE CLAUSIUS-CLAPEYRON
7-7 TERCER PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA

7-1 FUNCIÓN DE HELMHOLTZ Y FUNCIÓN DE GIBBS

Además de la energía interna y la entropía de un sistema, se pueden definir otras magnitudes útiles que son combinaciones de estas y las variables de estado. Una de estas magnitudes, ya introducida, es la entalpía, H, definida para un sistema PVT en la forma

$$H = U + PV. \tag{7-1}$$

Otras dos importantes magnitudes son la función de Helmholtz*, F, y la función de Gibbs**, G, que definimos a continuación.

Según el primer principio, cuando un sistema realiza un proceso, reversible o irreversible, entre dos estados de equilibrio, el trabajo W del proceso es

$$W = (U_1 - U_2) + Q;$$

es decir, el trabajo lo realiza en parte el sistema, cuya energía interna disminuye en $(U_1 - U_2)$ y, en parte, las fuentes térmicas con las cuales el sistema está en contacto y que proporcionan un flujo de calor de magnitud Q.

Veamos ahora unas expresiones para el trabajo máximo que puede obtenerse cuando un sistema experimenta un proceso entre dos estados de equilibrio para el caso especial en que sólo existe flujo de calor de una fuente a una temperatura T y los estados inicial y final se encuentran a la misma temperatura. Según el principio de aumento de entropía, la suma del incremento de entropía del sistema, $(S_2 - S_1)$, y el de la fuente, ΔS_R, es igual o mayor que cero:

$$(S_2 - S_1) + \Delta S_R \geq 0.$$

La variación de entropía de la fuente es

$$S_R = -\frac{Q}{T}.$$

Por tanto,

$$(S_2 - S_1) - \frac{Q}{T} \geq 0$$

y

$$T(S_2 - S_1) \geq Q.$$

Por consiguiente, según el primer principio,

$$W_T \leq (U_1 - U_2) - T(S_1 - S_2). \tag{7-2}$$

* Herman L. F. Helmholtz, físico alemán (1821-1894).
** Josiah Willard Gibbs, físico americano (1839-1903).

Definiremos una propiedad del sistema llamada *función de Helmholtz* F, mediante la ecuación

$$F \equiv U - TS. \tag{7-3}$$

Así, para dos estados de equilibrio a la misma temperatura T,

$$(F_1 - F_2) = (U_1 - U_2) - T(S_1 - S_2),$$

y según la ecuación (7-2),

$$W_T \leq (F_1 - F_2). \tag{7-4}$$

Es decir, la disminución de la función de Helmholtz de un sistema establece un límite superior al trabajo en *cualquier* proceso que tenga lugar entre dos estados de equilibrio a la misma temperatura, durante el cual se produzca un flujo de calor procedente de una sola fuente a esta temperatura. Si el proceso es *reversible*, la entropía total del sistema, más la de la fuente, es constante, $Q = T(S_2 - S_1)$, y

$$W_T = (U_1 - U_2) - T(S_1 - S_2) = (F_1 - F_2). \tag{7-5}$$

El signo de igualdad se aplica a la ecuación (7-4) y el trabajo es un *máximo*. Si el proceso es irreversible, el trabajo es menor que este *máximo*.

Como su disminución es igual a la energía máxima que puede «liberarse» en un proceso en forma de trabajo, la magnitud F se denomina a veces *energía libre* de un sistema. Sin embargo, como el mismo término se aplica también a otra propiedad que definiremos enseguida, usaremos el término «función de Helmholtz» para evitar confusiones. Sin embargo, obsérvese que aunque la disminución de la función de Helmholtz de un sistema es igual al trabajo máximo que puede obtenerse bajo las condiciones anteriores, la energía convertida en trabajo procede sólo en parte del sistema y el resto procede del calor extraído de la fuente calórica.

La ecuación (7-2) es completamente general y se aplica a un sistema de cualquier naturaleza. El proceso puede ser un cambio de estado o un cambio de fase o una reacción química. En general, el trabajo de un proceso elemental se expresa por $P\,dV$, más una suma de términos tales como $-\mathcal{E}\,dZ$ o $-\mathcal{H}\,dM$, pero por simplicidad supondremos sólo un término adicional que representamos por $Y\,dX$. El trabajo total en cualquier proceso finito es, por tanto, la suma del trabajo «$P\,dV$» y del trabajo «$Y\,dX$». Si representamos el primero por W' y el segundo por A, el trabajo en cualquier proceso será $W' + A$ y la ecuación (7-4) se convierte en

$$W'_T + A_T \leq (F_1 - F_2). \tag{7-6}$$

En un proceso a volumen constante, el trabajo «$P\,dV$» será $W' = 0$ y en ese proceso,

$$A_{T,V} \leq (F_1 - F_2). \tag{7-7}$$

La disminución de la función de Helmholtz establece, pues, un límite superior al trabajo «distinto del $P\,dV$» en un proceso a *temperatura y volumen constantes*. Si el proceso es reversible, este trabajo es igual a la disminución de la función de Helmholtz. Si V y X son ambos constantes, $A = 0$ y

$$0 \leq (F_1 - F_2)$$

o sea,

$$F_2 \leq F_1. \tag{7-8}$$

Es decir, en un proceso a volumen constante, para el cual $A = 0$ y T es constante, la función de Helmholtz puede sólo decrecer o, en el límite, permanecer constante. Inversamente, este proceso es sólo posible si $F_2 \leqslant F_1$.

Consideremos ahora un proceso a presión externa constante P. El trabajo W' en dicho proceso es $P(V_2 - V_1)$, y según la ecuación (7-6),

$$A_{T,P} \leq (F_1 - F_2) + P(V_1 - V_2)$$

$$A_{T,P} \leq (U_1 - U_2) - T(S_1 - S_2) + P(V_1 - V_2).$$

Definiremos una función G llamada *función de Gibbs* por la ecuación

$$G \equiv F + PV = H - TS = U - TS + PV. \tag{7-9}$$

Entonces, para dos estados a la misma temperatura T y presión P,

$$G_1 - G_2 = (U_1 - U_2) - T(S_1 - S_2) + P(V_1 - V_2),$$

y

$$A_{T,P} \leq (G_1 - G_2). \tag{7-10}$$

Por tanto, la disminución de la función de Gibbs establece un límite superior al trabajo «distinto del $P\,dV$» en cualquier proceso que se verifique entre dos estados de equilibrio a la misma *temperatura* y *presión*. Si el proceso es reversible, este trabajo es igual a la disminución de la función de Gibbs. Como su disminución en tal proceso es igual a la energía máxima que puede «liberarse» y utilizarse como trabajo «distinto del $P\,dV$», la función de Gibbs se ha llamado también *energía libre* de un sistema, pero como ya indicamos antes, utilizaremos el término «función de Gibbs» para evitar confusiones con la función de Helmholtz.

Si en un proceso la variable X es constante o si el único trabajo es del tipo «$P\,dV$», será $A = 0$ y

$$G_2 \leq G_1. \tag{7-11}$$

Es decir, en tal proceso la función de Gibbs o permanece constante o disminuye. Inversamente, este proceso es sólo posible si G_2 es igual o menor que G_1.

En las secciones 6-7 y 6-8 dedujimos unas expresiones para la entalpía y entropía específicas de un gas ideal y de un gas de van der Waals. Utilizando las ecuaciones (6-41) y (6-42), la función específica de Gibbs $g = u - Ts + Pv = h - Ts$ para un gas ideal, seleccionando T y P como variables independientes, resulta ser

$$g = \int_{T_0}^{T} c_P\,dT - T\int_{T_0}^{T} c_P \frac{dT}{T} + RT \ln \frac{P}{P_0} + h_0 - s_0 T. \tag{7-12}$$

Si c_P puede considerarse constante,

$$g = c_P(T - T_0) - c_P T \ln \frac{T}{T_0} + RT \ln \frac{P}{P_0} - s_0(T - T_0) + g_0, \tag{7-13}$$

que puede escribirse de forma más compacta

$$g = RT(\ln P + \phi), \tag{7-14}$$

en donde

$$RT\phi = c_P(T - T_0) - c_P T \ln \frac{T}{T_0} - RT \ln P_0 - s_0(T - T_0) + g_0. \tag{7-15}$$

Obsérvese que ϕ es función exclusiva de T.

Vemos que mientras s, u y h son indeterminadas con constantes arbitrarias s_0, u_0 y h_0, la función de Gibbs es indeterminada según una *función arbitraria lineal de la temperatura*, $h_0 - s_0 T$.

Se deja como ejercicio demostrar que la función específica de Helmholtz $f = u - Ts$ para un gas ideal, seleccionando T y v como variables independientes, es

$$f = c_v(T - T_0) - c_v T \ln \frac{T}{T_0} - RT \ln \frac{v}{v_0} - s_0(T - T_0) + f_0. \tag{7-16}$$

Para un gas de van der Waals

$$f = c_v(T - T_0) - c_vT \ln \frac{T}{T_0} - a\left(\frac{1}{v} - \frac{1}{v_0}\right) - RT \ln\left(\frac{v - b}{v_0 - b}\right) - s_0(T - T_0) + f_0 \tag{7-17}$$

la cual se reduce a la expresión del gas ideal cuando $a = b = 0$.

7-2 POTENCIALES TERMODINÁMICOS

Las diferencias entre los valores de las funciones de Helmholtz y Gibbs en dos estados próximos de equilibrio de un sistema *PVT cerrado** son

$$dF = dU - T\,dS - S\,dT, \tag{7-18}$$

$$dG = dU - T\,dS - S\,dT + P\,dV + V\,dP. \tag{7-19}$$

Como

$$dU = T\,dS - P\,dV, \tag{7-20}$$

podemos eliminar dU entre las ecuaciones (7-18) y (7-19), resultando

$$dF = -S\,dT - P\,dV, \tag{7-21}$$

$$dG = -S\,dT + V\,dP. \tag{7-22}$$

Por otra parte, de la definición de la entalpía,

$$dH = T\,dS + V\,dP. \tag{7-23}$$

Los coeficientes de las diferenciales de los segundos miembros de las cuatro ecuaciones anteriores pueden identificarse con las derivadas parciales de la variable situada en el primer miembro. Por ejemplo, considerando U en función de S y V, tenemos

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV. \tag{7-24}$$

Comparando con la ecuación (7-20) resulta $(\partial U/\partial S)_V = T$ y $(\partial U/\partial V)_S = -P$. Relaciones semejantes pueden encontrarse para dF, dG y dH. Así resulta

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T, \qquad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P, \tag{7-25}$$

* En un sistema *cerrado* no hay intercambio de *materia* con el exterior.

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S, \qquad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -P, \tag{7-26}$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S, \qquad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V, \tag{7-27}$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T, \qquad \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V. \tag{7-28}$$

Debe recordarse que la intensidad **E** de un campo electrostático es, en cada punto, igual al valor negativo del gradiente del potencial ϕ en dicho punto. Así los componentes de **E** son

$$E_x = -\left(\frac{\partial \phi}{\partial x}\right), \qquad E_y = -\left(\frac{\partial \phi}{\partial y}\right), \qquad E_z = -\left(\frac{\partial \phi}{\partial z}\right).$$

Como las propiedades P, V, T y S pueden expresarse de un modo semejante en función de las derivadas parciales de U, F, G y H, estas magnitudes pueden describirse como *potenciales termodinámicos*, aunque esta denominación suele reservarse únicamente a F y G. Sin embargo, para evitar confusiones respecto a cuál de estas magnitudes se refiere el término «potencial termodinámico», utilizaremos F como función de Helmoltz y G como función de Gibbs.

Aunque hay reglas mnemotécnicas para las ecuaciones (7-20) a (7-23), existe cierta simetría entre estas ecuaciones que puede utilizarse para recordarlas. La diferencial de cada potencial termodinámico se expresa en función de las diferenciales de las «variables características» de dicho potencial; S y V para el potencial U; T y V para el potencial F; T y P para el potencial G; y S y P para el potencial H. Además, dS y dP siempre aparecen con el signo más y dT y dV con el signo menos. Por otra parte, cada uno de los términos de las expresiones de las diferenciales posee dimensiones de energía.

Anteriormente indicamos que las propiedades de una sustancia no quedan completamente especificadas por su ecuación de estado, sino que además se necesita conocer la ecuación de la energía de la sustancia. Sin embargo, supongamos que la expresión de cualquier potencial termodinámico se conoce en función de sus variables características. Es decir, supongamos que U se conoce en función de S y V o F en función de T y V o G en función de T y P o H en función de S y P. En este caso, *todas* las propiedades termodinámicas pueden obtenerse por derivación del potencial termodinámico y la ecuación que nos expresa este potencial en función de sus variables características se denomina *ecuación característica* de la sustancia.

Supongamos, por ejemplo, que la función de Helmholtz F se conoce en función de T y V. Según la segunda de las ecuaciones (7-26), podemos calcular P en función de V y T, es decir, la ecuación de estado de la sustancia. La entropía S puede deducirse de la primera de estas ecuaciones y de acuerdo con la definición de F se tiene la ecuación de la energía. Así resulta

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T,$$

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V,$$

$$U = F + TS = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V. \tag{7-29}$$

Del mismo modo, si G se conoce en función de T y P, entonces

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T,$$

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P,$$

$$H = G + TS = G - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P. \tag{7-30}$$

Las ecuaciones (7-29) y (7-30) se llaman ecuaciones de *Gibbs-Helmholtz*.

Todas las ecuaciones anteriores pueden escribirse para sistemas distintos de los PVT. Supongamos, por ejemplo, que el sistema es un alambre tenso para el cual el trabajo en un proceso reversible elemental es $-\mathcal{F}\,dL$. Considerando la función de Helmholtz $F = U - TS$ como una función de T y L, tendremos

$$\left(\frac{\partial F}{\partial L}\right)_T = \mathcal{F}.$$

La función de Gibbs para el alambre se define por

$$G = U - TS - \mathcal{F}L,$$

en donde el producto $\mathcal{F}L$ está precedido del signo menos porque el trabajo dW es igual a $-\mathcal{F}\,dL$. Por tanto,

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \mathcal{F}}\right)_T = -L.$$

Las ecuaciones precedentes son las análogas a la segunda de las ecuaciones (7-26) y (7-27).

Consideremos ahora un sistema cerrado multivariable, pero limitemos el caso a un estado que describiremos por su temperatura T, dos variables extensivas X_1 y X_2 y las correspondientes variables intensivas Y_1 e Y_2. El trabajo de un proceso reversible elemental es

$$d'W = Y_1\,dX_1 + Y_2\,dX_2$$

y la combinación del primero y segundo principios nos da

$$dU = T\,dS - Y_1\,dX_1 - Y_2\,dX_2. \tag{7-31}$$

Como el sistema posee dos ecuaciones de estado, el estado de equilibrio del sistema puede considerarse como función de T y las dos variables extensivas X_1 y X_2 o las dos variables intensivas Y_1 e Y_2 o una variable extensiva X_1 y otra variable intensiva Y_2. Del mismo modo, estas variables podían representarse por Y_1 y X_2.

Consideremos en primer lugar el estado de un sistema expresado en función de T, X_1 y X_2. La función de Helmholtz F se define, lo mismo que en el caso de un sistema descrito por dos variables independientes, por

$$F = U - TS,$$

de modo que

$$dF = dU - T\,dS - S\,dT$$

y eliminando dU entre esta ecuación y la (7-31), resulta

$$dF = -S\,dT - Y_1\,dX_1 - Y_2\,dX_2.$$

El coeficiente de cada diferencial del segundo miembro de esta ecuación es la derivada parcial correspondiente de F, manteniendo constantes las otras variables. Así

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{X_1,X_2} = -S, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial X_1}\right)_{T,X_2} = -Y_1, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial X_2}\right)_{T,X_1} = -Y_2. \tag{7-32}$$

La función de Gibbs del sistema se define por

$$G = U - TS + Y_1X_1 + Y_2X_2.$$

Diferenciando esta expresión y eliminando dU mediante la ecuación (7-31), resulta

$$dG = -S\,dT + X_1\,dY_1 + X_2\,dY_2.$$

Se deduce, pues,

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{Y_1,Y_2} = -S, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial Y_1}\right)_{T,Y_2} = X_1, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial Y_2}\right)_{T,Y_1} = X_2. \tag{7-33}$$

En el caso especial en que Y_2 es la intensidad de un campo de fuerzas conservativas (gravitatorio, eléctrico o magnético), el sistema tiene una energía $E_p = Y_2X_2$, y su energía total E es

$$E = U + E_p = U + Y_2X_2.$$

Definiremos ahora una nueva función F^* en la forma

$$F^* \equiv E - TS = U - TS + Y_2X_2. \tag{7-34}$$

La función $F^* = E - TS$ puede considerarse como una función generalizada de Helmholtz correspondiente a $F = U - TS$ para un sistema cuya energía total es igual a su energía interna solamente. Procediendo del mismo modo que antes, resulta

$$\left(\frac{\partial F^*}{\partial T}\right)_{X_1,X_2} = -S; \quad \left(\frac{\partial F^*}{\partial X_1}\right)_{T,Y_2} = -Y_1; \quad \left(\frac{\partial F^*}{\partial Y_2}\right)_{T,X_1} = +X_2. \tag{7-35}$$

Se deja como ejercicio demostrar que si X_1 y X_2 son las variables seleccionadas, resulta la ecuación generalizada de Gibbs-Helmoltz,

$$U = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{X_1,X_2}. \tag{7-36}$$

La entalpía H se define por

$$H = U + Y_1X_1 + Y_2X_2$$

y resulta

$$H = G - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{Y_1,Y_2}. \tag{7-37}$$

Si Y_2 es la intensidad de un campo de fuerzas conservativas,

$$E = F^* - T\left(\frac{\partial F^*}{\partial T}\right)_{X_1,Y_2}. \tag{7-38}$$

Desde el punto de vista puramente termodinámico, tenemos la libertad de considerar X_1 y X_2, Y_1 e Y_2 o X_1 y X_2 como variables independientes, además de T. Posteriormente veremos que los métodos estadísticos conducen

directamente a expresiones para F, G o F^* en función de los parámetros que determinan la energía del sistema. Cuando una de estas propiedades termodinámicas es conocida pueden calcularse las restantes.

7-3 RELACIONES DE MAXWELL

Teniendo en cuenta que las diferenciales de los potenciales termodinámicos son exactas, puede deducirse una serie de ecuaciones de gran interés llamadas *relaciones de Maxwell**. En la sección 2-10 indicamos que si

$$dz = M(x, y)\,dx + N(x, y)\,dy,$$

dz es exacta cuando

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y. \tag{7-39}$$

Aplicando la ecuación (7-39) a las ecuaciones (7-20) a (7-23), tenemos

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V, \tag{7-40}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V, \tag{7-41}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \tag{7-42}$$

y

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P. \tag{7-43}$$

Estas ecuaciones son útiles porque proporcionan expresiones para la variación de entropía en función de P, V y T y se denominan *relaciones de Maxwell*. Estas ecuaciones pueden también deducirse del hecho de que las derivadas parciales mixtas de U, F, G y H son independientes del orden de derivación.

Obsérvese que en cada una de las relaciones de Maxwell el producto cruzado de las diferenciales tiene dimensiones de una energía. La variable independiente en el denominador de uno de los miembros de una ecuación es la constante en el otro miembro. El signo puede justificarse teniendo en cuenta la física del proceso en un caso simple. Como ejemplo, consideremos la ecuación (7-41). Durante una expansión isotérmica de un gas ideal, debe entregarse calor al gas para mantener constante su temperatura. Así, el

* James Clerk Maxwell, físico escocés (1831-1879).

segundo miembro de la ecuación (7-41), tiene un valor mayor que cero. A volumen constante, el incremento de temperatura de un gas ideal incrementará su presión y el primer miembro de la ecuación (7-41) debe ser también mayor que cero.

Las relaciones de Maxwell pueden también expresarse para sistemas que poseen ecuaciones de estado que dependen de otras propiedades termodinámicas distintas de P y V.

7-4 EQUILIBRIO ESTABLE E INESTABLE

Hasta aquí, se ha supuesto que el «estado de equilibrio» de un sistema implica un estado de equilibrio *estable*. En ciertas circunstancias, un sistema puede persistir durante un largo período de tiempo en estado de equilibrio *metastable*, pero eventualmente el sistema se transforma espontáneamente en un estado estable. Consideremos ahora la condición necesaria para que un estado se encuentre en equilibrio estable.

Nuestras primeras definiciones respecto a las propiedades de una sustancia estaban restringidas a estados de equilibrio estable exclusivamente y de acuerdo con ellas carece de sentido hablar de entropía, función de Gibbs, etc., de un sistema en estado metastable. Sin embargo, como una sustancia puede permanecer en estado metastable durante un largo período de tiempo, sus propiedades directamente medibles, tales como la presión y la temperatura, pueden determinarse del mismo modo que para un sistema en estado completamente estable. Simplemente supondremos que la entropía, función de Gibbs, etc., están relacionadas con las propiedades directamente medibles, del mismo modo que lo están en un equilibrio estable. La hipótesis se justifica por la corrección de las conclusiones que de ella se deducen.

La fig. 7-1 es un diagrama esquemático de la superficie P-V-T que representa los estados de equilibrio *estable* de una sustancia pura. Supongamos que la sustancia se encuentra originalmente en la fase vapor en el punto a y que la temperatura disminuye a presión constante. En ausencia de núcleos de condensación, tales como partículas de polvo o iones, la temperatura puede reducirse considerablemente por debajo de la del punto b, en donde la línea isobárica corta a la línea de saturación sin que aparezca la fase líquida. El estado del vapor se representa entonces por el punto c, el cual se encuentra *por encima* de la superficie P-V-T. Si no existen núcleos de condensación presentes, permanecerá en este estado durante un largo período de tiempo y estará en equilibrio metastable. Se encuentra en equilibrio mecánico y térmico, pero no en equilibrio termodinámico completo. Si se introduce un núcleo de condensación y se mantienèn constantes la temperatura y la presión, el vapor se transforma espontáneamente en líquido en el punto f. El vapor en el punto c se dice que está *sobreenfriado*.

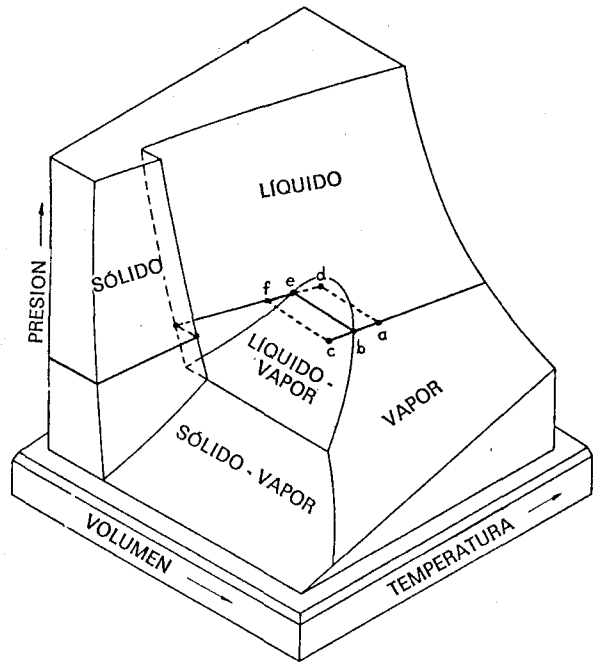


Fig. 7-1 Superficie P-V-T que representa los estados del equilibrio estable para una sustancia pura.

También puede producirse un vapor sobreenfriado por la expansión adiabática de un vapor saturado. En tal proceso, el volumen se incrementa y la presión y la temperatura decrecen. Si no existen núcleos de condensación, el estado del vapor corresponde de nuevo a un punto situado por encima de la superficie de equilibrio. Este es el método utilizado para obtener un vapor sobreenfriado en la cámara de niebla de Wilson. Cuando una partícula ionizante pasa a través de la cámara, los iones que se producen actúan de núcleos de condensación y se forman gotas de líquido a lo largo de su trayectoria.

La temperatura de un *líquido* también puede reducirse por debajo de la que corresponde al equilibrio estable con el sólido y el líquido se denomina también *sobreenfriado*. Así, cuando un metal fundido en un crisol se enfría lentamente, puede permanecer en la fase líquida a temperaturas muy inferiores a la del punto normal de solidificación. La inversa no se cumple: cuando la temperatura de un sólido se incrementa, la fusión se produce rápidamente en el punto normal de fusión.

Si la sustancia se encuentra originalmente en la fase líquida en el punto f de la fig. 7-1 y la temperatura se incrementa a presión constante, puede ocu-

rrir que la fase vapor no aparezca al alcanzar el punto *e* y el líquido puede llevarse al estado representado por el punto *d* que se encuentra por *debajo* de la superficie de equilibrio. Este es también un estado metastable y se dice que el líquido está *sobrecalentado**. Una ligera perturbación iniciará el proceso de vaporización espontánea y si la presión y la temperatura permanecen constantes, el sistema se transforma en la fase vapor en el punto *a*.

En la *cámara de burbujas* se produce un líquido sobrecalentado (normalmente hidrógeno líquido) a causa de la reducción adiabática de la presión sobre un líquido saturado. Si una partícula ionizante pasa a través de la cámara, se producen iones y sobre ellos se forman pequeñas burbujas de vapor.

Consideremos ahora las condiciones específicas que determinan cuál de los dos posibles estados de un sistema es el estable. Si un sistema está completamente aislado de su entorno, el proceso espontáneo de un estado a otro sólo podrá tener lugar si la entropía del sistema crece, es decir, si la entropía $(S_U)_2$ en el segundo estado es mayor que la entropía $(S_U)_1$ en el primero. El estado final de equilibrio estable es, por tanto, aquél que corresponde a la mayor entropía, es decir, $(S_U)_2 > (S_U)_1$.

Sin embargo, muy a menudo, es de interés comparar dos estados de un sistema que *no está* completamente aislado. Supongamos en primer lugar que el volumen del sistema es constante, de modo que el trabajo del proceso es nulo y que el sistema está en contacto con una fuente de calor a temperatura T y deseemos comparar dos estados a esta temperatura. Según la ecuación (7-8), en estas condiciones ocurrirá un proceso espontáneo de un estado a otro sólo si la función de Helmholtz del sistema decrece. El estado final de equilibrio es aquél para el cual la función de Helmholtz es menor, es decir, $(F_{T,V})_2 < (F_{T,V})_1$.

Finalmente, prescindamos de la restricción de la constancia del volumen del sistema, pero supongamos que se encuentra sometido a una presión externa constante P. El sistema está en contacto con una fuente térmica a temperatura T y su presión es P en los estados inicial y final de un proceso. Según la ecuación (7-11), un proceso espontáneo sólo tendrá lugar bajo estas condiciones si la función de Gibbs disminuye. El estado de equilibrio estable es aquél para el cual la función de Gibbs es menor, es decir, $(G_{T,P})_2 < (G_{T,P})_1$.

Como corolario de las conclusiones precedentes, si un sistema completamente aislado puede existir en más de un estado de equilibrio estable, la entropía S será la misma en todos ellos. Si un sistema a volumen constante y en contacto con una sola fuente de calor puede existir en más de un estado de equilibrio estable, la función de Helmholtz F será la misma en todos ellos y si un sistema, en contacto con una sola fuente calorífica y con el medio exterior a presión constante puede existir en más de un estado estable, la función de Gibbs G será idéntica en todos ellos.

* El término "sobrecalentado", tal como se utiliza aquí, no tiene el mismo significado que cuando se habla de "vapor recalentado" en una máquina alternativa de vapor o en una turbina. Véase la sección 8-9.

El caso anterior se refería a un sistema cuyo estado inicial era *metastable*. Pero admitíamos la posibilidad de asignar valores a la entropía, función de Helmholtz, etc., a pesar de que estrictamente hablando estas propiedades se definen sólo para estados de equilibrio *estable*. Por la definición de estado con equilibrio estable, como aquel en que las propiedades del sistema no cambian con el tiempo, es evidente que no puede ocurrir ningún proceso *espontáneo* partiendo de un estado inicial de equilibrio estable. Y no obstante, tales procesos pueden ocurrir si se modifican algunas de las *restricciones* impuestas al sistema. Por ejemplo, supongamos un sistema encerrado por una envoltura adiabática rígida, formada por dos partes a distintas temperaturas separadas por una pared adiabática. Cada una de las partes alcanzará un estado de equilibrio estable, pero se encontrarán a temperaturas diferentes. La pared adiabática que las separa constituye una restricción que impide la igualación de las temperaturas.

Como segundo ejemplo, supongamos que un sistema está en contacto con una fuente a temperatura T, pero dividida internamente por una partición. Cada porción del sistema contiene un gas, pero las presiones en los lados opuestos de la partición son distintos. Ambos gases se encuentran en estado de equilibrio y la partición constituye una restricción que evita la igualación de las presiones.

Como tercer ejemplo, supongamos que en los lados opuestos del caso anterior existen dos gases *diferentes*, ambos a la misma presión. Si se elimina la partición, cada gas se difundirá en el otro hasta que resulte una mezcla homogénea y la partición constituye una restricción que evita esta mezcla.

Si se quita ahora la pared adiabática del primer ejemplo o la partición de los siguientes dos ejemplos, el estado que resulta inmediatamente después, no es ya de equilibrio estable y se producirá un proceso espontáneo que conducirá al sistema a un nuevo estado de equilibrio estable *Durante* el proceso, en tanto la temperatura, presión o composición de la mezcla gaseosa no es uniforme, el sistema no se encuentra en equilibrio. La entropía, función de Helmholtz, etc., carecen de sentido y, por tanto, no poseen valores definidos. Sin embargo, si comparamos el estado inicial de equilibrio estable, *antes* de quitar la restricción, con el estado final de equilibrio *después* de quitar la restricción, podrán aplicarse todos los resultados deducidos anteriormente en esta sección. Así, en el primer ejemplo, en el cual el sistema está completamente aislado, la entropía final es mayor que la inicial. En el segundo ejemplo, si el volumen del sistema se mantiene constante, el valor final de la función de Helmholtz es menor que su valor inicial. En el tercer ejemplo,

si la presión permanece constante, el valor final de la función de Gibbs es menor que su valor inicial.

7-5 TRANSICIONES DE FASE

Supongamos un sistema formado por las fases líquido y vapor de una sustancia en equilibrio, a presión P y temperatura T. En la fig. 7-2(a) el volumen específico total del sistema es v_1. El número de moles de la fase líquida es n_1'' y el número de moles de la fase vapor n_1'''. El estado del sistema corresponde al punto b_1 de la fig. 7-2(c). En la figura 7-2(b), el volumen específico total del sistema es v_2 y los números moles de las fases líquido y vapor son, respectivamente, n_2'' y n_2'''. El estado del sistema corresponde al punto b_2 de la fig. 7-2(c).

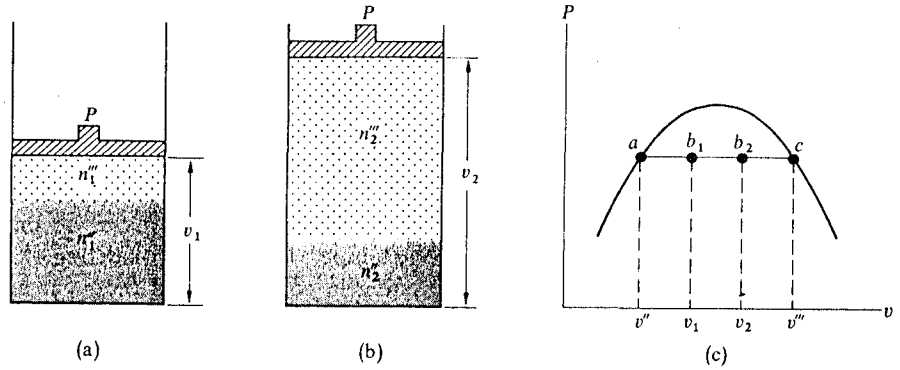


Fig. 7-2 El equilibrio entre un líquido y su vapor para los dos volúmenes molares distintos indicados en (a) y en (b) se representa en la porción del diagrama P-v en (c).

Los estados de las porciones líquido y vapor del sistema indicado en las figs. 7-2(a) y 7-2(b) están representados en la fig. 7-2(c) por los puntos a y c, respectivamente y los estados difieren sólo en los números relativos de moles de líquido y vapor. Si g'' y g''' son las funciones específicas de Gibbs de las fases líquida y vapor, las funciones de Gibbs de los dos estados son, respectivamente,

$$G_1 = n_1''g'' + n_1'''g''',$$

$$G_2 = n_2''g'' + n_2'''g'''.$$

Como el número total de moles del sistema es constante,

$$n_1'' + n_1''' = n_2'' + n_2''';$$

y como ambos estados son estables,

$$G_1 = G_2.$$

De estas ecuaciones resulta que

$$g'' = g''', \tag{7-44}$$

es decir, *la función específica de Gibbs tiene el mismo valor en ambas fases.* El mismo resultado es válido para cualquier par de fases en equilibrio. En el punto triple, las funciones específicas de Gibbs de las tres fases son iguales.

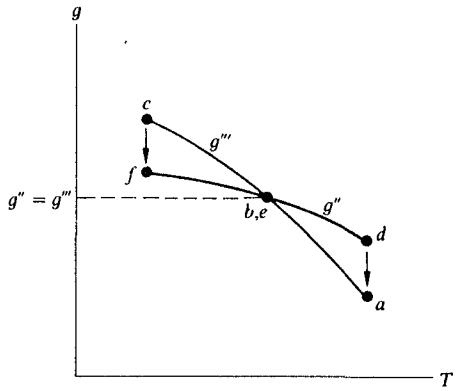


Fig. 7-3 Funciones específicas de Gibbs del vapor y del líquido en los procesos *a-b-c* y *d-e-f* de la fig. 7-1.

Volvamos ahora a considerar los estados estable y metastable ilustrados en la fig. 7-1. La fig. 7-3, con los mismos símbolos de la fig. 7-1, muestra las gráficas de las funciones específicas de Gibbs del vapor y líquido en el proceso *a-b-c* y *d-e-f* de la fig. 7-1. Como

$$\left(\frac{\partial g'''}{\partial T}\right)_P = -s''',$$

en donde s''' es la entropía específica de la fase vapor, la curva *abc* posee una pendiente negativa, de magnitud igual a la entropía específica s'''. Del mismo modo, la curva *def* también posee una pendiente negativa, igual a la entropía específica s'' del líquido. La diferencia entre las entropías s''' y s'' es igual al calor latente de transformación l_{23} dividido por la temperatura T:

$$s''' - s'' = \frac{l_{23}}{T}.$$

Como l_{23} es positivo, $s''' > s''$ y la magnitud de la pendiente de la curva *abc* es mayor que la de la curva *def*. Las curvas se cortan en el punto *b,e* en donde $g'' = g'''$.

Los puntos *c* y *f* representan dos estados posibles del sistema a la misma temperatura y presión, pero la función de Gibbs en el estado *c* es mayor que en el estado *f*. Ya demostraremos que en un proceso espontáneo entre dos estados a igual temperatura y presión, la función de Gibbs debe decrecer. Por tanto, es posible la transición espontánea del estado *c* al estado *f*, mientras que del estado *f* al estado *c* no lo es. El estado *f*, es, por tanto, el estado de equilibrio *estable*, mientras que en *c* es de equilibrio metastable.

De igual modo, los estados *d* y *a* se encuentran a igual temperatura y presión, pero la función de Gibbs en *d* es mayor que en *a*. El estado *a* es estable y el estado *d* es metastable.

En los puntos *b* y *e*, donde las funciones de Gibbs son iguales, el equilibrio es *neutro*. A esta temperatura y presión, la sustancia puede existir indefinidamente en cualquiera de las dos fases o en ambas.

Si la sustancia a que se refiere la fig. 7-1 pasa del estado líquido estable correspondiente al punto *f* al estado vapor estable del punto *a*, según el proceso *f-e-b-a*, que no da lugar a un estado metastable, la curva que representa el proceso de la fig. 7-3 consta sólo de los segmentos *fe* y *ba*. La transición de fase de líquido a vapor en el proceso *ab* se llama transición de *primer orden*, pues aunque la función específica de Gibbs en sí misma es continua a través de la transición, su primera derivada, igual a $-s''$ o $-s'''$, y representada por las pedientes de las curvas *fe* y *ba*, es discontinua.

En principio, existen también transiciones de fase, en las cuales, tanto la función de Gibbs como su primera derivada son continuas, pero la segunda derivada cambia de forma discontinua. En estas transiciones el calor latente de transformación es cero y el volumen específico no cambia en los sistemas *PvT*. Pero, dado que

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P = -\frac{c_P}{T}, \qquad (7\text{-}45)$$

el valor de c_P debe ser diferente en las dos fases. Ejemplos de estas transiciones son el proceso líquido-vapor en el punto crítico, la transición de un superconductor del estado superconductor al estado normal en campo magnético nulo, las transiciones ferromagnético-paramagnético en un modelo simple, las transformaciones orden-desorden, etc. Se han realizado experimentos muy cuidadosos, algunos con la precisión de una millonésima de grado, de la transición de fase y parece ser que la única transición real de segundo orden es la de los superconductores.

Un ejemplo de un tercer tipo de transición llamado *transición lambda* es el que tiene lugar entre las dos fases líquidas del He^4, llamadas helio líquido ordinario He I y helio superfluido He II. Esta transición puede tener lugar en cualquier punto a lo largo de la línea que separa estas dos fases líquidas en la fig. 2-13. En la fig. 7-4 se representa c_P en función de T para las dos fases y la transición toma su nombre de la semejanza de esta curva con la forma de la letra griega λ. El valor de c_P no cambia discontinuamente, pero su variación con la temperatura es distinta en las dos fases.

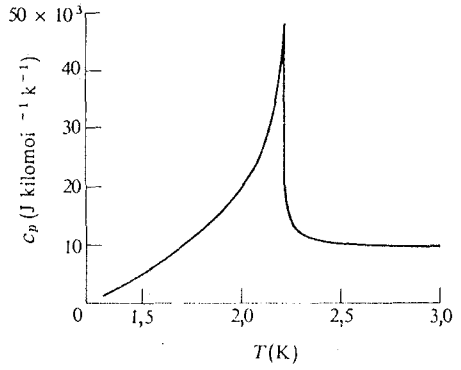


Fig. 7-4 Transición lambda del He^4 líquido.

7-6 ECUACIÓN DE CLAUSIUS-CLAPEYRON

La ecuación de Clausius-Clapeyron* es una importante relación que describe la forma en que la presión cambia con la temperatura en un sistema formado por dos fases en equilibrio. Supongamos un líquido y su vapor en equilibrio a una presión P y temperatura T, de modo que en estas condiciones $g'' = g'''$. A una temperatura $T + dT$, la presión de vapor es $P + dP$ y las funciones de Gibbs son, respectivamente, $g'' + dg''$ y $g''' + dg'''$. Sin embargo, como el líquido y el vapor están en equilibrio a la nueva temperatura y presión, resulta que los cambios dg'' y dg''' son iguales.

Hemos demostrado que

$$dg = -s\,dT + v\,dP.$$

* Benoit-Pierre-Emile Clapeyron, químico francés (1799-1864).

Las variaciones de temperatura y presión son las mismas para las dos fases; por tanto,

$$-s''\,dT + v''\,dP = -s'''\,dT + v'''\,dP$$

o sea,

$$(s''' - s'')\,dT = (v''' - v'')\,dP.$$

Como la diferencia de entropías específicas $(s''' - s'')$ es igual al calor de vaporización l_{23} dividido por la temperatura T, resulta

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{23} = \frac{l_{23}}{T(v''' - v'')}, \tag{7-46}$$

que es la ecuación de Clausius-Clapeyron del equilibrio líquido-vapor. Geométricamente hablando, expresa la *pendiente* de la línea de equilibrio entre las fases líquido y vapor en un diagrama *P-T*, tal como el de la fig. 2-8(a), en función del calor de transformación, la temperatura y los volúmenes específicos de las fases.

Cuando el mismo razonamiento se aplica a las fases sólido y vapor o sólido y líquido, se obtienen las ecuaciones correspondientes:

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{13} = \frac{l_{13}}{T(v''' - v')}, \qquad \left(\frac{dP}{dT}\right)_{12} = \frac{l_{12}}{T(v'' - v')}. \tag{7-47}$$

Aunque el calor latente de toda transformación varía con la temperatura, siempre es positivo (excepto para el He^3 por debajo de 0,3 K), lo mismo que la temperatura T. Además, el volumen específico de la fase vapor es siempre mayor que el de la fase líquida o sólida y las magnitudes $(v''' - v'')$ y $(v''' - v')$ son siempre positivas. Las pendientes de las curvas de presión de vapor y de presión de sublimación son, por tanto, siempre positivas. Sin embargo, el volumen específico de la fase sólida puede ser mayor o menor que el de la fase líquida y, por tanto, la pendiente de la línea de equilibrio sólido-líquido puede ser positiva o negativa. Esto nos explica por qué la superficie *P-v-T* de una sustancia como el agua, que se dilata al solidificarse, difiere de la correspondiente a una sustancia que se contrae. (Véanse las figs. 2-6 y 2-7.) El término $(v'' - v')$ es negativo para las primeras y positivo para las segundas. Por tanto, la superficie de equilibrio sólido-líquido o su proyección en forma de línea en el plano *P-T*, posee una pendiente decreciente y negativa para una sustancia como el agua que se dilata y creciente y positiva para toda sustancia que se contrae al solidificarse. Las proyecciones de las superficies líquido-vapor y sólido-vapor poseen siempre pendientes positivas.

El examen de la fig. 2-10 nos muestra que el hielo I (hielo ordinario) es la única forma de la fase sólida con volumen específico superior al de la fase líquida. Por tanto, la línea de equilibrio entre el hielo I y el agua líquida es la única con pendiente decreciente negativa en un diagrama *P-T*; todas las demás pendientes son crecientes positivas.

Para variaciones de temperatura y presión no demasiado grandes, los calores de transformación y los volúmenes específicos pueden considerarse constantes y la pendiente de una línea de equilibrio puede aproximarse por el cociente de las variaciones finitas de presión y de temperatura, $\Delta P/\Delta T$. Así, el calor latente a cualquier temperatura, puede determinarse aproximadamente a partir de las mediciones de las presiones de equilibrio a dos temperaturas próximas si se conocen los volúmenes específicos correspondientes. Inversamente, si se conocen la presión de equilibrio y el calor latente a una temperatura, puede determinarse la presión a una temperatura próxima. En cálculos de este tipo supondremos usualmente que el vapor se comporta como un gas ideal.

Para integrar la ecuación de Clausius-Clapeyron y obtener una expresión para la presión en función de la temperatura, deben conocerse los calores de transformación y los volúmenes específicos en función de la temperatura. Este es un problema importante de la química física, pero no insisteremos en el tema; sólo mencionaremos que si las variaciones del calor latente pueden despreciarse y una de las fases es vapor, que consideraremos como un gas ideal, y pueden despreciarse los volúmenes específicos del líquido o sólido en comparación con los del vapor, la integración puede realizarse fácilmente. La expresión resultante es

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{23} = \frac{l_{23}}{T(RT/P)},$$

$$\frac{dP}{P} = \frac{l_{23}}{R}\frac{dT}{T^2},$$

$$\ln P = -\frac{l_{23}}{RT} + \text{constante}. \tag{7-48}$$

La ecuación de Clausius-Clapeyron nos explica también por qué la temperatura del punto triple del agua $T_3 = 273{,}16$ K es más alta que la del punto del hielo $T_h = 273{,}15$ K. Esto parece extraño a primera vista, ya que a ambas temperaturas el hielo y el agua están en equilibrio.

La temperatura del punto triple T_3 se define como aquella temperatura para la cual el vapor de agua, el agua líquida y el hielo están en equilibrio. A esta temperatura, la presión de vapor del agua es igual a la presión de sublimación del hielo y la presión del sistema es P_3, que tiene un valor de 4,58 Tor. El agua en su punto triple se halla representada en la fig. 2-9(a).

El *punto del hielo* se define como la temperatura a la cual el hielo puro y el agua saturada de aire están en equilibrio bajo una presión total de 1 atm. Existe aire en el espacio por encima del sólido y del líquido, así como vapor de agua y el aire está también disuelto en el agua. La presión total P es de 1 atm y, por definición, la temperatura es la del punto del hielo T_h. Por tanto, la temperatura del punto triple y la del punto del hielo difieren por dos razones; una es que la presión total es diferente y la otra porque en el punto del hielo la fase líquida no es agua pura.

Si despreciamos el efecto del aire disuelto y determinamos la temperatura de equilibrio del hielo y del agua pura al incrementar la presión del punto triple al valor de 1 atm, según la ecuación (7-47), tenemos para el equilibrio líquido-sólido,

$$dT = \frac{T(v'' - v')}{l_{12}}\, dP.$$

Las variaciones de temperatura y presión son tan pequeñas que podemos suponer que todos los términos del coeficiente de dP son constantes. Si T'_h representa la temperatura de equilibrio del hielo y agua pura, integrando el primer miembro entre T_3 y T'_h y el segundo miembro entre P_3 y la presión atmosférica P, resulta

$$T'_h - T_3 = \frac{T(v'' - v')}{l_{12}}(P - P_3).$$

Con tres cifras significativas, $T = 273$ K, $v' = 1{,}09 \times 10^{-3}$ m^3 kg^{-1}, $v'' = 1{,}00 \times 10^{-3}$ m^3 kg^{-1}, $l_{12} = 3{,}34 \times 10^5$ J kg^{-1} y $P - P_3 = 1{,}01 \times 10^5$ N m^{-2}. Por tanto,

$$T'_h - T_3 = -0{,}0075 \text{ K}.$$

Es decir, la temperatura del punto del hielo T'_h es 0,0075 K *por debajo* de la temperatura del punto triple.

El efecto del aire disuelto es disminuir la temperatura a la cual la fase líquida está en equilibrio con el hielo puro a la presión atmosférica en 0,0023 K por debajo de la temperatura de equilibrio del agua pura. Por tanto, la temperatura del punto del hielo T_h es 0,0023 K menor que la de T'_h o sea, 0,0023 + 0,0075 = 0,0098 K por debajo de la correspondiente al punto triple T_3. En resumen, la temperatura del punto triple es 0,0098 K o sea, aproximadamente 0,01 K por encima de la del punto del hielo. Como a la temperatura del punto triple se le asigna arbitrariamente el valor exacto de 273,16 K, la temperatura del punto del hielo es aproximadamente 273,15 K.

7-7 TERCER PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA

El tercer principio de la termodinámica gobierna al comportamiento de lo sistemas que están en equilibrio interno cuando su temperatura se aproxim al cero absoluto. Su historia se remonta a más de 100 años y tiene su origei en los intentos de encontrar la propiedad de un sistema que determina e sentido en que tiene lugar una reacción química e igualmente importante descubrir qué es lo que determina que una reacción no se produzca y e sistema se encuentre en equilibrio químico, así como térmico y mecánicc

La exposición completa de este problema nos introduciría demasiado ei el campo de la termodinámica química, pero las ideas básicas son las si guientes. Supongamos que en un recinto a presión constante tiene lugar un reacción química y que el recinto está en contacto con una fuente a la tem peratura T. Si la temperatura del sistema crece como resultado de la reac ción, habrá un flujo de calor hacia la fuente hasta que la temperatura de sistema se reduzca a su valor original T. En un proceso a presión constante c flujo de calor hacia la fuente es igual a la variación de entalpía del sistema Si los subíndices 1 y 2 se refieren a los estados inicial y final del siste ma, antes y después de la reacción, entonces

$$\Delta H = H_2 - H_1 = -Q, \qquad (7\text{-}49)$$

en donde $-Q$, flujo de calor cedido por el sistema, es el *calor de reacción* Los componentes y productos de la reacción serán naturalmente sustancias químicas diferentes. Así, si la reacción es

$$\text{Ag} + \text{HCl} \rightleftarrows \text{AgCl} + \tfrac{1}{2}\text{H}_2,$$

H_1 será la entalpía de la plata y del ácido clorhídrico y H_2 la entalpía de cloruro de plata y del hidrógeno.

Antes de que se comprendiera bien el segundo principio de la termodiná mica, se suponía que todo el calor generado en un proceso químico a presión constante podría aprovecharse para realizar trabajo útil. Todos los procesos espontáneos se verificarían en un sentido, de modo que el calor fluyera hacia la fuente térmica y la velocidad de reacción dependería del calor de reacción Los numerosos experimentos realizados por Thomsen* y Berthelot** demos traron que algunos procesos espontáneos *absorben* calor durante la reacción Por ello, el calor de reacción no puede utilizarse siempre para determinar el sentido en que tiene lugar un proceso.

Partiendo del segundo principio hemos demostrado en la sección 7-4 que puede producirse un proceso espontáneo en un sistema mantenido a presión

* H. P. J. Julius Thomsen, químico danés (1826-1909).
** Pierre M. Berthelot, químico francés (1827-1907).

constante y en contacto con una fuente a la temperatura T, si la función de Gibbs, y no la entalpía, disminuye. Ambas magnitudes están relacionadas por la ecuación (7-30), ecuación de Gibbs-Helmholtz. La variación de la función de Gibbs se halla relacionada con la variación de entalpía por

$$G_2 - G_1 = H_2 - H_1 + T\left(\frac{\partial[G_2 - G_1]}{\partial T}\right)_P$$

o también,

$$\Delta G = \Delta H + T\left(\frac{\partial \Delta G}{\Delta T}\right)_P. \tag{7-50}$$

Así, la variación de entalpía y la variación de la función de Gibbs son iguales sólo cuando $T(\partial \Delta G/\partial T)_P$ se aproxima a cero.

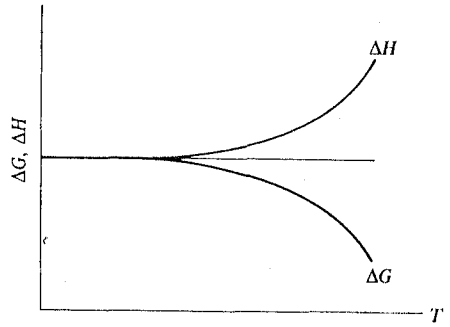


Fig. 7-5 Dependencia con la temperatura de la variación de la función de Gibbs y de la entalpía en un proceso isobárico.

Nernst*, a partir de los resultados de los experimentos de Thomsen y Berthelot y de cuidadosos experimentos realizados con pilas galvánicas, observó que en una reacción el valor de ΔG generalmente se aproximaba más al de ΔH al reducir la temperatura, incluso a temperaturas muy elevadas. En 1906 Nernst propuso, como principio general, que cuando la temperatura se aproximaba a cero, no sólo ΔG y ΔH se hacen iguales, sino que también sus derivadas respecto a la temperatura se aproximan a cero, Es decir,

$$\lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P = 0, \qquad \lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_P = 0. \tag{7-51}$$

* Walter H. Nernst, químico alemán (1864-1941).

En términos geométricos esto significa que las gráficas de ΔG y ΔH en función de T tienen ambas la misma tangente horizontal para $T = 0$, como indica la fig. 7-5.

La primera de las ecuaciones (7-51) puede escribirse en la forma

$$\lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial(G_2 - G_1)}{\partial T}\right)_P = \lim_{T\to 0}\left[\left(\frac{\partial G_2}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial G_1}{\partial T}\right)_P\right] = 0.$$

Teniendo en cuenta que $(\partial G/\partial T)_P = -S$, resulta

$$\lim_{T\to 0}(S_1 - S_2) = 0. \tag{7-52}$$

Éste es el teorema de Nernst, que dice:

En las proximidades del cero absoluto, todas las reacciones que tienen lugar entre sólidos o líquidos en equilibrio termodinámico se verifican sin cambio de entropía.

Planck, en 1911, introdujo la hipótesis complementaria de que no sólo la *diferencia de entropía* se anula cuando $T \to 0$, sino que:

La entropía de toda sustancia sólida o líquida en equilibrio termodinámico en el cero absoluto es nula,

es decir,

$$\lim_{T\to 0} S = 0. \tag{7-53}$$

Esto se conoce como tercer principio de la termodinámica. Por tanto, si la temperatura de referencia en la definición termodinámica de entropía se toma en $T_0 = 0$, la constante arbitraria $S_0 = 0$ y la función lineal arbitraria de la temperatura que aparece en las expresiones de Gibbs y Helmholtz de un gas ideal es cero.

Si la sustancia se calienta reversiblemente a presión o volumen constante desde $T = 0$ a $T = T_1$, su entropía a una temperatura T es

$$S(V, T) = \int_0^T C_V \frac{dT}{T}, \qquad S(P, T) = \int_0^T C_P \frac{dT}{T}. \tag{7-54}$$

Como la entropía a una temperatura T debe ser finita, las integrales no pueden diverger; y C_V y C_P deben aproximarse a cero cuando la temperatura se aproxima a cero:

$$\lim_{T\to 0} C_V = \lim_{T\to 0} C_P = 0. \tag{7-55}$$

Dejamos como ejercicio la demostración de que $C_P/T = (\partial S/\partial T)_P$ puede realmente diverger cuando T se aproxima a 0 K. (Problema 7-29.)

El teorema de Nernst implica que la variación de entropía es nula en todo proceso a 0 K. Por ejemplo,

$$\lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = \lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = 0. \tag{7-56}$$

Utilizando las relaciones de Maxwell (sección 7-3), se obtiene

$$\lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = 0 \tag{7-57}$$

y como V permanece finito cuando $T \to 0$, podemos decir también

$$\lim_{T\to 0}\beta = 0. \tag{7-58}$$

Las figs. 3-10 y 2-16, típicas de todos los sólidos, muestran que, en efecto, los calores específicos y los coeficientes de dilatación se aproximan a cero cuando $T \to 0$. Los métodos estadísticos, como veremos en el capítulo 13, predicen que a muy bajas temperaturas los calores específicos tienden a cero. También llevan a la expresión de la entropía en el cero absoluto y, en ciertos sistemas, la entropía se anula de acuerdo con la hipótesis de Planck.

El tercer principio también implica que **es imposible reducir la temperatura de un sistema al cero absoluto mediante un número finito de operaciones,** como veremos a continuación. El método más eficaz de alcanzar el cero absoluto es aislar el sistema del medio exterior y reducir su temperatura por debajo de la del medio exterior mediante un proceso adiabático en el cual el sistema realiza un trabajo a expensas de su energía interna. Consideremos un proceso adiabático reversible que lleva el sistema del estado 1 al 2 según una trayectoria que modifica una propiedad X y la temperatura T del sistema. De la ecuación (7-54) se deduce que

$$S_1(X_a, T_a) = \int_0^{T_a} \frac{C_{X_a}}{T}\, dT$$

y

$$S_2(X_b, T_b) = \int_0^{T_b} \frac{C_{X_b}}{T}\, dT.$$

En un proceso adiabático reversible,

$$S_1(X_a, T_a) = S_2(X_b, T_b);$$

y por tanto,

$$\int_0^{T_a} \frac{C_{X_a}}{T}\, dT = \int_0^{T_b} \frac{C_{X_b}}{T}\, dT. \tag{7-59}$$

Si el proceso continúa hasta que $T_b = 0$, como cada una de las integrales es convergente,

$$\int_0^{T_a} \frac{C_{X_a}}{T}\, dT = 0.$$

Sin embargo, C_{X_a} es mayor que cero para T_a distinto de cero y la ecuación (7-59) no puede cumplirse. Por tanto, el cero absoluto de temperaturas no puede alcanzarse. Esto se denomina a veces *enunciado de inaccesibilidad* del tercer principio. Matemáticamente se expresa diciendo que

$$(\partial T/\partial X)_S = 0 \text{ para } T = 0 \text{ K}. \tag{7-60}$$

En laboratorio se han alcanzado temperaturas de 10^{-3} K. Se han enfriado también núcleos de cobre hasta casi 10^{-6} K, pero el mal contacto térmico entre el sistema de spin nuclear y la red cristalina ha impedido que ésta alcanzara esas temperaturas tan bajas.

PROBLEMAS

7-1 Deducir las ecuaciones (7-16) y (7-17).

7-2 Dibujar cuidadosamente un ciclo de Carnot de un gas ideal en un diagrama *g-s*. Señalizar cada uno de los procesos e indicar el sentido de recorrido del ciclo si se trata de una máquina frigorífica. Suponer que s es mayor que c_P.

7-3 Demostrar que si F se conoce en función de V y T

$$H = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V - V\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$$

y

$$G = F - V\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T.$$

7-4 Utilizar la ecuación (7-16) para deducir: (a) la ecuación de estado, (b) la ecuación de energía, (c) la función de Gibbs y (d) la entalpía de un gas ideal.

7-5 A partir de la ecuación (7-17) deducir la ecuación de estado y la ecuación de energía de un gas de van der Waals.

7-6 La función específica de Gibbs de un gas viene dada por

$$g = RT \ln (P/P_0) - AP,$$

en donde A es función exclusiva de T. (a) Deducir expresiones para la ecuación de estado del gas y su entropía específica. (b) Deducir expresiones para los restantes potenciales termodinámicos. (c) Deducir expresiones para c_p y c_v. (d) Deducir expresiones para el coeficiente de compresibilidad isotérmica y el coeficiente de dilatación. (e) Deducir una expresión para el coeficiente Joule-Thomson.

7-7 La función específica de Gibbs de un gas se representa por

$$g = -RT \ln (v/v_0) + Bv,$$

en donde B es función exclusiva de T. (a) Demostrar explícitamente que esta forma de la función de Gibbs no especifica completamente las propiedades del gas. (b) ¿Qué otra información es necesaria para especificar completamente las propiedades del gas?

7-8 ¿Representa la expresión

$$f = RT \ln (v_0/v) + CT^2 v,$$

en la que C es una constante positiva, una especificación razonable de las propiedades de un gas a temperaturas y presiones normales?

7-9 Deducir las ecuaciones (7-36), (7-37) y (7-38).

7-10 Sea Φ una propiedad de un sistema representada por la ecuación

$$\Phi = S - \frac{U + PV}{T}.$$

Demostrar que

$$V = -T\left(\frac{\partial \Phi}{\partial P}\right)_T,$$

$$U = T\left[T\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_P + P\left(\frac{\partial \Phi}{\partial P}\right)_T\right]$$

y

$$S = \Phi + T\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_P.$$

7-11 La ecuación (3-6) expresa el trabajo necesario para alargar un alambre. (a) Deducir las expresiones de las diferenciales de los potenciales termodinámicos. (b) Deducir las cuatro relaciones de Maxwell de este sistema. (c) Deducir las ecuaciones $T\,dS$.

7-12 (a) Deducir los potenciales termodinámicos y sus diferenciales exactas para un sistema $\mathcal{E}ZT$. (b) Deducir las relaciones de Maxwell y (c) las ecuaciones $T\,dS$ del sistema.

7-13 El trabajo $d'W$ experimentado por un gas paramagnético en un proceso reversible, viene dado por la ecuación (6-69). (a) Deducir expresiones para dE, dU, dH, dF, dG y dF^* en este sistema. (b) Utilizar las expresiones deducidas en (a) para obtener las relaciones de Maxwell de este sistema. (c) Escribir las ecuaciones $T\,dS$ de un gas paramagnético.

7-14 Dar un ejemplo de un cambio en la restricción impuesta a un sistema que cambie sus propiedades si se encuentra: (a) completamente aislado, (b) a temperatura y presión constantes, (c) a temperatura y volumen constantes .

7-15 Demostrar que la energía interna de un sistema a entropía y volumen constantes debe decrecer en un proceso espontáneo.

7-16 Si la función de Gibbs de un sistema debe decrecer durante cualquier proceso espontáneo en el cual la temperatura y la presión permanecen constantes, demostrar que la entropía de un sistema aislado debe crecer. [*Sugerencia:* Demostrar que $(\Delta G)_{T,P}$ se incrementa en cualquier proceso que incluya una etapa en la cual $(\Delta S)_U$ disminuye.]

7-17 Siguiendo el mismo método utilizado en el problema anterior, demostrar que si la función de Gibbs de un sistema debe decrecer durante un proceso espontáneo a temperatura y presión constante, (a) la función de Helmholtz también debe decrecer en todo proceso espontáneo a temperatura y volumen constantes y (b) la entalpía debe disminuir en todo proceso espontáneo a presión y entropía constantes.

7-18 ¿Qué puede afirmarse respecto a la variación de la función de Gibbs durante un proceso espontáneo de un sistema completamente aislado?

7-19 Dibujar cualitativamente en un plano g-P y en un plano g-T las curvas correspondientes a las fases de una sustancia que se sublima en lugar de fundirse.

7-20 Dibujar cualitativamente las curvas que representan las fases sólida, líquida y vapor de agua pura: (a) en el plano g-P para $T = -10°C$ y (b) en el plano g-T para $P = 2$ atm, de modo que puedan indicarse las transiciones de una fase a otra.

7-21 Representar las gráficas de g y sus primeras y segundas derivadas en función de T y P para: (a) una transición de primer orden y (b) una transición de segundo orden.

7-22 La función específica de Gibbs de las fases sólida y líquida de una sustancia se representa en la fig. 7-6 en función de la temperatura a una presión constante de 10^5 N m^{-2}. A presiones más elevadas las curvas de g en función de T son paralelas a las indicadas. Los volúmenes molares del sólido y del líquido son, respectivamente, 0,018 y 0,020 m^3 kilomol^{-1}. (a) Representar aproximadamente a escala las curvas de g en función de P para las fases sólida y líquida. Justificar dichas curvas. (b) Si un kilomol del líquido se sobreenfría a 280 K y luego se transforma en sólido isotérmica e isobáricamente a 10^5 N m^{-2}, calcular ΔG, ΔS, ΔH, ΔU y ΔF para el sistema y ΔS para el universo.

7-23 (a) Calcular la pendiente de la curva de fusión del hielo en (N m^{-2} K^{-1}) en el punto de fusión normal. El calor de fusión a esta temperatura es $3{,}34 \times 10^5$ J kg^{-1} y la variación de volumen específico en la fusión es de $-9{,}05 \times 10^{-5}$ m^3 kg^{-1}. (b) El hielo a $-2°C$ y presión atmosférica se comprime isotérmicamente. Determinar la presión a la cual el hielo se empieza a fundir. (c) Calcular $(\partial P/\partial T)_v$ para el hielo a $-2°C$. ($\beta = 15{,}7 \times 10^{-5}$ K^{-1} y $\kappa = 120 \times 10^{-12}$ m^2 N^{-1}.) (d) El hielo a $-2°C$ y presión atmosférica, se mantiene en un recinto a volumen constante y la temperatura crece gradualmente. Determinar la temperatura y presión a la cual comienza a fundirse el hielo. Representar este proceso y el de la parte (b) en un diagrama P-T como el de la fig. 2-9(a) y en una superficie P-V-T como la de la fig. 2-7. Suponer

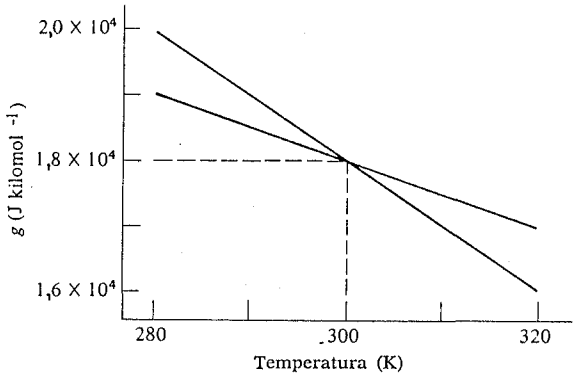


Figura 7-6

que la curva de fusión y la variación del cambio de presión con la temperatura a volumen constante son ambas lineales.

7-24 Demostrar que en el plano *P-V* la pendiente de la curva de sublimación en el punto triple es mayor que la pendiente de la curva de vaporización en el mismo punto.

7-25 La presión de vapor de un sólido determinado y la de un líquido de la misma sustancia vienen dadas respectivamente por las ecuaciones $\ln P = 0{,}04 - 6/T$ y $\ln P = 0{,}03 - 4/T$, en donde P se expresa en atmósferas. (a) Determinar la temperatura y la presión del punto triple de esta sustancia. (b) Determinar los valores de los tres calores de transformación en el punto triple. Realizar las aproximaciones adecuadas.

7-26 En la fig. 7-7 se muestra un diagrama idealizado de la entropía de las fases sólida y líquida del He^3 en función de la temperatura para la presión de fusión. (El He^3 no se licua a la presión atmosférica.) El volumen molar del líquido es superior al del sólido en 10^{-3} m^3 $kilomol^{-1}$ en todo el intervalo de temperaturas. (a) Representar detalladamente la gráfica de la curva de fusión en el plano *P-T*. La presión de fusión a 0,3 K es 30 atm. (b) Exponer procesos de solidificación del He^3 por debajo de 0,2 K.

7-27 (a) El He^3 líquido a 0,2 K y presión ligeramente inferior a la de fusión, se comprime adiabáticamente hasta una presión algo superior a la de fusión. Utilizar la fig. 7-7 para calcular la variación de temperatura del He^3. Razonar las aproximaciones efectuadas. (b) ¿Cómo puede utilizarse este efecto como refrigerador a bajas temperaturas?

7-28 En una transición de fase de segundo orden $s_i = s_f$ o $v_i = v_f$ para una determinada presión y temperatura, en donde f e i representan las fases final e inicial.

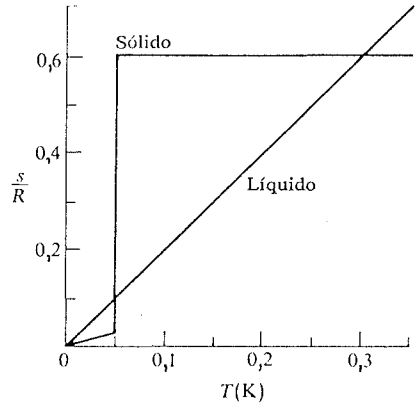


Figura 7-7

Demostrar que en estos casos la ecuación de Clausius-Clapeyron puede escribirse en la forma

$$\frac{dP}{dT} = \frac{1}{Tv}\frac{c_{P,f} - c_{P,i}}{\beta_f - \beta_i} \quad \text{o} \quad \frac{dP}{dT} = \frac{\beta_f - \beta_i}{\kappa_f - \kappa_i},$$

respectivamente. [*Sugerencia:* Comenzar con una relación $T\,dS$ apropiada.]

7-29 Un físico especializado en bajas temperaturas desea publicar su resultado experimental, según el cual la capacidad calorífica de un material dieléctrico no magnético entre 0,05 y 0,5 K varía según la forma $AT^{1/2} + BT^3$. ¿Si usted fuera el editor de la revista, aceptaría el trabajo para su publicación?

7-30 Demostrar que el enunciado de Planck del tercer principio puede deducirse a partir del enunciado de inaccesibilidad del cero absoluto.

7-31 El enunciado de Planck del tercer principio establece que una superficie isoentrópica cubre el plano $T = 0$ K. Deducir la ecuación (7-60) demostrando que si esta superficie tuviera una rama a temperaturas más elevadas, el calor específico a X constante sería negativo.

7-32 Un polímero, mantenido a tensión constante, se contrae cuando la temperatura aumenta. Dibujar una curva que represente la longitud del polímero en función de la temperatura cerca de 0 K y razonar las distintas partes del dibujo.

7-33 (a) Demostrar que la ley de Curie de una sustancia paramagnética ideal y la ecuación de estado de van der Waals no pueden ser válidas cerca de 0 K. (b) Demostrar que no pueden existir transiciones de fase de primer orden a 0 K.

Capítulo 8

Aplicaciones de la termodinámica a los sistemas simples

8-1 POTENCIAL QUÍMICO
8-2 EQUILIBRIO DE FASES Y REGLA DE LAS FASES
8-3 DEPENDENCIA DE LA PRESIÓN DE VAPOR CON LA PRESIÓN TOTAL
8-4 TENSIÓN SUPERFICIAL
8-5 PRESIÓN DE VAPOR DE UNA GOTA LÍQUIDA
8-6 PILA VOLTAICA REVERSIBLE
8-7 RADIACIÓN DEL CUERPO NEGRO
8-8 TERMODINÁMICA DEL MAGNETISMO
8-9 APLICACIONES A LA INGENIERÍA

8-1 POTENCIAL QUÍMICO

En este capítulo se aplican a algunos sistemas simples los principios termodinámicos desarrollados en capítulos anteriores. Comenzaremos por eliminar la restricción que consideraba el sistema cerrado e investigaremos cómo se modifican las expresiones desarrolladas al admitir que la masa entra o sale del sistema o es intercambiada por las distintas partes del mismo.

Supongamos que un recinto de volumen V se divide en dos partes por medio de un tabique. A un lado del tabique existen n_1 moles de un gas ideal y al otro lado n_2 moles de un gas ideal distinto, estando ambos a la misma temperatura T y presión P.

Al quitar el tabique, cada gas se difunde en el otro y eventualmente se alcanza un nuevo estado de equilibrio, en el cual ambos gases ocupan el mismo volumen total V. Si los gases son ideales, no hay cambio en la temperatura T o en la presión total P. Las presiones parciales finales de los gases son p_1 y p_2, cumpliéndose además, que $p_1 + p_2 = P$.

La función inicial de Gibbs del sistema es

$$G_i = n_1 g_{1i} + n_2 g_{2i},$$

en donde g_{1i} y g_{2i} son los valores iniciales de la función específica de Gibbs de los gases respectivos. Según la ecuación (7-14),

$$g_{1i} = RT(\ln P + \phi_1), \qquad g_{2i} = RT(\ln P + \phi_2),$$

en donde ϕ_1 y ϕ_2 son funciones exclusivas de la temperatura.

El valor final de la función de Gibbs es

$$G_f = n_1 g_{1f} + n_2 g_{2f};$$

y como la presión final de cada gas es su presión parcial p,

$$g_{1f} = RT(\ln p_1 + \phi_1), \qquad g_{2f} = RT(\ln p_2 + \phi_2).$$

Las magnitudes ϕ_1 y ϕ_2 tienen el mismo valor en los estados inicial y final, pues son funciones exclusivas de la temperatura.

Las *fracciones molares* x_1 y x_2 de cada constituyente en el estado final se definen en la forma

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{n_1}{n}, \qquad x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{n_2}{n}, \tag{8-1}$$

en donde $n = n_1 + n_2$ es el número total de moles. Como ambos constituyentes son gases ideales y ambos ocupan el mismo volumen V a la misma temperatura T,

$$n_1 = \frac{p_1 V}{RT}, \qquad n_2 = \frac{p_2 V}{RT}, \qquad n = \frac{PV}{RT};$$

por tanto,

$$x_1 = \frac{p_1}{P}, \qquad x_2 = \frac{p_2}{P}. \tag{8-2}$$

En consecuencia,

$$\ln p_1 = \ln P + \ln x_1, \qquad \ln p_2 = \ln P + \ln x_2$$

y

$$g_{1f} = RT(\ln P + \phi_1 + \ln x_1), \qquad g_{2f} = RT(\ln P + \phi_2 + \ln x_2)$$

El *potencial químico* μ de cada gas en la mezcla se define por

$$\begin{aligned} \mu &\equiv RT(\ln P + \phi + \ln x) \\ &= RT(\ln p + \phi) \\ &= g + RT \ln x, \end{aligned} \tag{8-3}$$

en donde g es la función específica de Gibbs a la temperatura T y presión *total* P. La función de Gibbs final del sistema es, por tanto,

$$G_f = n_1 \mu_1 + n_2 \mu_2.$$

La variación de la función de Gibbs en el proceso de mezcla es

$$\begin{aligned} G_f - G_i &= n_1(\mu_1 - g_1) + n_2(\mu_2 - g_2) \\ &= RT(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2). \end{aligned} \tag{8-4}$$

La expresión entre paréntesis es necesariamente *negativa*, ya que x_1 y x_2 son ambas fracciones inferiores a la unidad; por tanto, la función de Gibbs *disminuye* en el proceso de mezcla irreversible, como ya demostramos que ocurría en todo proceso a temperatura y presión constantes.

Como ejemplo, consideremos un recinto de volumen V dividido en dos partes por un tabique de separación. Al lado izquierdo existen 2 kilomoles de gas helio y al lado derecho 1 kilomol de gas neón. Ambos gases se hallan a la temperatura de 300 K y presión de 1 atm. Al quitar el tabique los gases se difun-

den entre sí y se alcanza un nuevo estado de equilibrio. La fracción molar de cada uno de los gases de la mezcla viene dada por la ecuación (8-1):

$$x_{He} = \frac{2}{2+1} = \frac{2}{3} \qquad \text{y} \qquad x_{Ne} = \frac{1}{2+1} = \frac{1}{3}$$

y sus presiones parciales son

$$p_{He} = 0{,}67 \text{ atm} \qquad \text{y} \qquad p_{Ne} = 0{,}33 \text{ atm}.$$

El potencial químico de cada gas es

$$\mu_{He} = g_{He} + R(300) \ln 0{,}67; \qquad \mu_{Ne} = g_{Ne} + R(300) \ln 0{,}33,$$

en donde g_{He} y g_{Ne} son las funciones específicas de Gibbs de cada uno de los gases a la misma temperatura y presión. El potencial químico de cada constituyente del gas es función lineal de la temperatura y depende del logaritmo neperiano de la fracción molar de dicho constituyente en el gas.

La variación de la función de Gibbs en el proceso de mezcla es

$$\begin{aligned} \Delta G = G_f - G_i &= RT(2 \ln 0{,}67 + 1 \ln 0{,}33), \\ &= -5 \times 10^6 \text{ J}. \end{aligned}$$

La variación de entropía durante el proceso de mezcla puede calcularse a partir de la primera de las ecuaciones (7-27):

$$\begin{aligned} \Delta S = -\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P &= -R(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) \\ &= 2R \\ &= 16{,}6 \times 10^3 \text{ J K}^{-1}. \end{aligned}$$

El concepto de potencial químico se ha introducido a través del ejemplo simple de una mezcla de dos gases ideales. Pero el concepto tiene un significado mucho más amplio y es básico en muchos problemas de química-física. Es aplicable a soluciones y a gases, a sustancias que pueden reaccionar químicamente y a sistemas donde se halla presente más de una fase. En la siguiente sección demostraremos que un sistema está en equilibrio químico cuando el potencial químico de cada constituyente tiene el mismo valor en cada fase.

La relación general entre μ y g para cualquier constituyente de cualquier fase tiene la misma forma de la ecuación (8-3):

$$\mu = g + RT \ln x,$$

en donde x es la fracción molar del constituyente:

$$x_j = \frac{n_j}{\sum n_j}.$$

Si una fase consta de un solo constituyente, $x = 1$, $\ln x = 0$ y

$$\mu = g. \tag{8-5}$$

En este caso el potencial químico es igual a la función específica de Gibbs.

El problema del equilibrio líquido-vapor tratado en la sección 7-5 es un ejemplo. En este caso existe un solo constituyente, $\mu = g$, y, como hemos demostrado, las funciones específicas de Gibbs g'' y g''' son iguales en el estado de equilibrio estable.

Si se trata de un sistema formado por una sola sustancia pura el concepto de potencial químico puede obtenerse de forma distinta. La combinación del primero y segundo principios para un sistema *PVT cerrado* nos dice que

$$dU = T\,dS - P\,dV.$$

Si consideramos U como función de S y V, también podemos escribir

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{dU}{\partial V}\right)_S dV, \tag{8-6}$$

de donde resulta

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T, \qquad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P. \tag{8-7}$$

La energía interna U es una propiedad extensiva proporcional al número de moles incluidos en el sistema. La ecuación (8-6) exige un sistema *cerrado*, para el cual el número de moles n es constante. Sin embargo, si el sistema es *abierto*, de tal modo que podemos añadir o quitar materia, la energía interna se convierte en una función de n, además de S y de V, es decir,

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{S,V} dn. \tag{8-8}$$

En el caso especial en que $dn = 0$, esta ecuación se reduce a la (8-7) y, por tanto,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n} = T, \qquad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n} = -P. \tag{8-9}$$

El subíndice adicional n de las derivadas parciales simplemente pone de manifiesto explícitamente lo que se supone en las ecuaciones (8-7), a saber,

que en estas ecuaciones n es constante. El coeficiente de dn en la ecuación (8-8) se define ahora como el potencial químico μ:

$$\mu \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{S,V}; \tag{8-10}$$

es decir, el potencial químico representa la variación de energía interna por mol de sustancia añadido al sistema en un proceso en el que S y V son constantes; la ecuación (8-8) puede, por tanto, escribirse en la forma

$$dU = T\,dS - P\,dV + \mu\,dn. \tag{8-11}$$

Esta ecuación es la forma general de la combinación del primero y segundo principios para un sistema *PVT abierto*. De un modo más general, si X representa una variable extensiva correspondiente al volumen V e Y a la variable intensiva correspondiente a la presión P, el trabajo de un proceso reversible diferencial es $Y\,dX$ y

$$dU = T\,dS - Y\,dX + \mu\,dn. \tag{8-12}$$

El potencial químico puede también expresarse de otros modos. Si escribimos la ecuación (8-12) en la forma

$$dS = \frac{1}{T}\,dU + \frac{Y}{T}\,dX - \frac{\mu}{T}\,dn$$

y consideramos S como función de U, X y n, resulta que las derivadas parciales de S respecto a U, X y n, manteniendo las otras dos variables constantes, son iguales a los coeficientes de las diferenciales dU, dX y dn. Por tanto,

$$\mu = -T\left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_{U,X}. \tag{8-13}$$

La diferencia de la función de Helmholtz $F = U - TS$, entre dos estados de equilibrio próximos, es

$$dF = dU - T\,dS - S\,dT$$

y cuando entre esta ecuación y la ecuación (8-12) se elimina dU, tenemos para un sistema abierto

$$dF = -S\,dT - Y\,dX + \mu\,dn,$$

de donde resulta

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial n}\right)_{T,X}. \tag{8-14}$$

De igual modo, la diferencia de la función de Gibbs $G = U - TS + YX$, para un sistema abierto, es

$$dG = -S\,dT + X\,dY + \mu\,dn \tag{8-15}$$

y

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,Y}. \tag{8-16}$$

Esta ecuación es equivalente a la definición de μ para el caso especial expuesto anteriormente en esta sección. Para un solo constituyente, $G = ng$, y, por tanto,

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,Y} = g.$$

En resumen, tenemos las siguientes expresiones para el potencial químico:

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

8-2 EQUILIBRIO DE FASES Y REGLA DE LAS FASES

La exposición de la sección anterior para un componente puede extenderse fácilmente al caso de una fase compuesta de k constituyentes. La energía interna de la fase es

$$U = U(S, V, n_1, n_2, \ldots, n_k), \tag{8-17}$$

en donde n_i es el número de moles del constituyente i-ésimo presente en la fase. La ecuación (8-8) puede escribirse en la forma

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial n_1}\right)_{S,V,n'} dn_1 + \cdots + \left(\frac{\partial U}{\partial n_k}\right)_{S,V,n'} dn_k, \tag{8-18}$$

en donde el subíndice n' significa que el número de moles de todos los constituyentes es constante, excepto para aquél que aparece en la derivada.

La ecuación (8-11) puede escribirse en la forma

$$dU = T\,dS - P\,dV + \mu_1\,dn_1 + \cdots + \mu_k\,dn_k, \tag{8-19}$$

en donde

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n'}, \text{ etc.} \tag{8–20}$$

La última ecuación define el potencial químico del constituyente i-ésimo en la fase.

De igual modo, la diferencia de función de Gibbs entre dos estados a igual temperatura y presión para un sistema abierto de k constituyentes es

$$dG = dU - T\,dS + P\,dV.$$

Comparando con la ecuación (8-19) resulta

$$dG = \mu_1\,dn_1 + \cdots + \mu_k\,dn_k \tag{8–21}$$

y

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P,T,n'}. \tag{8–22}$$

Queda ahora por demostrar que el potencial químico de un constituyente no depende del tamaño de la fase, sino que queda determinado por la composición relativa, la presión y la temperatura. Consideremos que la fase está formada por dos partes que son iguales en todos los aspectos. Si se añaden Δn_i moles de constituyente i a cada mitad de la fase sin modificar ni la presión ni la temperatura de cada una de ellas, la presión y la temperatura y presión de toda la fase no se modifican y puede escribirse para cada mitad

$$\mu_i = \frac{\Delta G}{\Delta n_i}.$$

Para las dos mitades resulta

$$\mu_i = \frac{2\,\Delta G}{2\,\Delta n_i} = \frac{\Delta G}{\Delta n_i}.$$

Por tanto, el potencial μ es independiente del tamaño de la fase.

Supongamos ahora que tenemos una fase a la temperatura T, presión P función de Gibbs G_0 y añadimos cierta cantidad de masa que se encuentra la misma temperatura y presión. De acuerdo con lo anterior, podemos escribir ahora la ecuación (8-21) como

$$G - G_0 = \mu_1 n_1 + \cdots + \mu_k n_k. \tag{8–23}$$

Por tanto, resulta igualmente

$$\begin{aligned} U &= TS - PV + \mu_1 n_1 + \cdots + \mu_k n_k + G_0, \\ H &= TS + \mu_1 n_1 + \cdots + \mu_k n_k + G_0, \\ F &= -PV + \mu_1 n_1 + \cdots + \mu_k n_k + G_0. \end{aligned} \tag{8–24}$$

En la sección 7-5 se demostró que si dos fases de una sustancia pura están en equilibrio a temperatura y presión constantes, la función específica de Gibbs tiene el mismo valor en ambas fases. Con esta consideración podemos deducir la ecuación de Clausius-Clapeyron. Supongamos ahora el equilibrio de un sistema formado por más de una fase.

Es evidente que sólo puede existir una fase gaseosa, pues los constituyentes añadidos a esta fase se difundirían hasta obtener una mezcla homogénea. Sin embargo, puede existir más de una fase líquida, ya que la inmiscibilidad de ciertos líquidos excluye su homogeneidad. De un modo general, las mezclas de sólidos no son homogéneas, excepto en circunstancias especiales. Por ejemplo, una mezcla de limaduras de hierro y azufre o los diferentes tipos de hielo, deben considerarse como fases sólidas distintas. Por otra parte, algunas aleaciones metálicas pueden considerarse como una sola fase sólida.

Nuestra observación previa de que la función específica de Gibbs tiene el mismo valor en cada fase del equilibrio entre fases de un solo constituyente requiere modificarse cuando en el sistema está presente más de un constituyente. Consideremos un sistema cerrado formado de π fases y k constituyentes en equilibrio a temperatura y presión constantes. Como antes, el constituyente se designará por un subíndice $i = 1, 2, 3, \ldots, k$, y la fase por un supraíndice $(j) = 1, 2, 3, \ldots, \pi$. Así, el símbolo $\mu_1^{(2)}$ representa el potencial químico del constituyente 1 en la fase 2.

La función de Gibbs del constituyente i en la fase j es igual al producto del potencial químico $\mu_i^{(j)}$ de dicho constituyente en la fase j por el número de moles $n_i^{(j)}$ del mismo en dicha fase. La función total de Gibbs de la fase j es la suma de todos estos productos extendidos a todos los constituyentes, es decir,

$$\sum_{i=1}^{i=k} \mu_i^{(j)} n_i^{(j)}.$$

Finalmente, la función total de Gibbs del sistema completo es igual a la suma de todos estos sumatorios extendidos a todas las fases del sistema y puede escribirse en la forma

$$G = \sum_{j=1}^{j=\pi} \sum_{i=1}^{i=k} \mu_i^{(j)} n_i^{(j)}. \tag{8–25}$$

Ya hemos visto en la sección 7-1, que la condición necesaria para el equilibrio estable de un sistema a temperatura y presión constantes, es que la función de Gibbs del sistema pase por un *mínimo*. Es decir, cuando comparamos el estado de equilibrio con un segundo estado a igual temperatura y presión, pero que difiera ligeramente del estado de equilibrio, la variación primera de la función de Gibbs es cero: $dG_{T,P} = 0$.

En el segundo estado, los números de moles $n_i^{(j)}$ de cada constituyente en cada fase son ligeramente distintos de sus valores de equilibrio. Por tanto, como los potenciales químicos son constantes a temperatura y presión constantes, resulta de la ecuación (8-25),

$$dG_{T,P} = \sum_{j=1}^{j=\pi} \sum_{i=1}^{i=k} \mu_i^{(j)}\, dn_i^{(j)} = 0, \tag{8-26}$$

en donde $dn_i^{(j)}$ representa la pequeña diferencia en el número de moles del constituyente i en la fase j. Desarrollando unos pocos términos en el doble sumatorio, resulta

$$\begin{aligned} &\mu_1^{(1)}\, dn_1^{(1)} + \mu_1^{(2)}\, dn_1^{(2)} + \cdots + \mu_1^{(\pi)}\, dn_1^{(\pi)} \\ &+ \mu_2^{(1)}\, dn_2^{(1)} + \mu_2^{(2)}\, dn_2^{(2)} + \cdots + \mu_2^{(\pi)}\, dn_2^{(\pi)} \\ &\quad\vdots \\ &+ \mu_k^{(1)}\, dn_k^{(1)} + \mu_k^{(2)}\, dn_k^{(2)} + \cdots + \mu_k^{(\pi)}\, dn_k^{(\pi)} = 0. \end{aligned} \tag{8-27}$$

Si todos los diferenciales $dn_i^{(j)}$ de esta larga ecuación fueran *independientes*, de tal modo que se le pudiera asignar a cada uno cualquier valor arbitrario, la ecuación podría satisfacerse sólo si el coeficiente $\mu_i^{(j)}$ de cada uno fuera cero. Así, aunque determinásemos una serie de $\mu_i^{(j)}$ tal que la suma fuera cero para una elección arbitraria de las $dn_i^{(j)}$ esta suma no sería cero para una elección arbitraria distinta. Sin embargo, la cantidad total de cada constituyente en todas las fases debe ser constante, pues ninguno de ellos puede ser creado, destruido o transformado. La disminución de la cantidad de un constituyente en una fase viene acompañada de un incremento de dicho constituyente en otras fases. Así, las diferenciales $dn_i^{(j)}$ no son independientes, sino que

$$\begin{aligned} dn_1^{(1)} + dn_1^{(2)} + \cdots + dn_1^{(\pi)} &= 0, \\ dn_2^{(1)} + dn_2^{(2)} + \cdots + dn_2^{(\pi)} &= 0, \\ &\vdots \\ dn_k^{(1)} + dn_k^{(2)} + \cdots + dn_k^{(\pi)} &= 0. \end{aligned} \tag{8-28}$$

La solución de la ecuación (8-27) viene restringida por las k condiciones expresadas por estas *ecuaciones condicionales*.

Para determinar esta solución, el valor de $dn_i^{(1)}$ obtenido de cada una de las ecuaciones (8-28) se sustituye en la línea correspondiente de la ecuación (8-27). La primera línea de la ecuación (8-27) toma la forma

$$-\mu_1^{(1)}(dn_1^{(2)} + dn_1^{(3)} + \cdots + dn_1^{(\pi)}) + \mu_1^{(2)}\, dn_1^{(2)} + \cdots + \mu_1^{(\pi)}\, dn_1^{(\pi)},$$

que puede escribirse también del modo siguiente:

$$(\mu_1^{(2)} - \mu_1^{(1)})\, dn_1^{(2)} + (\mu_1^{(3)} - \mu_1^{(1)})\, dn_1^{(3)} + \cdots + (\mu_1^{(\pi)} - \mu_1^{(1)})\, dn_1^{(\pi)}.$$

Expresiones semejantes pueden escribirse para cada línea de la ecuación (8-27); pero ahora cada una de las $dn_i^{(j)}$ restantes (en las cuales $j \neq 1$) es independiente y puede variarse arbitrariamente. A fin de que la ecuación (8-27) tenga solución para todas las variaciones arbitrarias de estas $dn_i^{(j)}$, sus coeficientes deben ser iguales a cero. De la primera línea de la ecuación (8-27), resulta

$$\mu_1^{(2)} = \mu_1^{(1)}, \mu_1^{(3)} = \mu_1^{(1)}, \ldots, \mu_1^{(\pi)} = \mu_1^{(1)};$$

es decir, el potencial químico de este constituyente debe tener el mismo valor en todas las fases. Si el proceso se repite para todos los constituyentes, se obtiene como resultado que *el potencial químico de cada componente tiene el mismo valor para todas las fases*, es decir,

$$\begin{aligned} \mu_1^{(1)} &= \mu_1^{(2)} = \cdots = \mu_1^{(\pi)}, \\ \mu_2^{(1)} &= \mu_2^{(2)} = \cdots = \mu_2^{(\pi)}, \\ &\vdots \\ \mu_k^{(1)} &= \mu_k^{(2)} = \cdots = \mu_k^{(\pi)}. \end{aligned} \tag{8-29}$$

Si este es el caso, podemos omitir los supraíndices de las ecuaciones anteriores y llamar simplemente μ_1, μ_2, etc., a los potenciales químicos. La primera línea de la ecuación (8-27) toma la forma

$$\mu_1(dn_1^{(1)} + dn_1^{(2)} + \cdots dn_1^{(\pi)})$$

la cual, según la primera de las ecuaciones condicionales, es igual a cero. Lo mismo ocurre con los demás componentes y la ecuación (8-27) se satisface.

No es obvio que las ecuaciones (8-29) sean las *necesarias*, así como las *suficientes*. En el apéndice B se da una prueba de ello. Las ecuaciones (8-29) son generalizaciones del resultado deducido anteriormente, según el cual, cuando dos o más fases de un *solo* componente están en equilibrio, el potencial químico tiene el mismo valor en todas las fases.

Supongamos que las fases de un sistema no están en equilibrio. La función molar de Gibbs de cada componente no tendrá entonces el mismo valor en cada fase. Por cada componente en el cual exista una diferencia en la función molar de Gibbs, existe una tendencia llamada *tendencia de escape* para escapar espontáneamente de aquella fase en que la función molar de Gibbs es mayor hacia aquella donde esta función es menor, hasta alcanzar el equilibrio entre las fases, es decir, hasta que la función molar de Gibbs tiene el mismo valor en todas ellas. Inversamente, la tendencia de escape de todos los componentes es la misma en todas las fases cuando el sistema se encuentra en equilibrio.

La *regla de las fases*, deducida por vez primera por Gibbs, es consecuencia lógica de las conclusiones deducidas anteriormente. Consideremos en primer lugar un sistema heterogéneo en el cual están presentes los componentes en todas las fases. Las ecuaciones (8-29) que determinan las condiciones del equilibrio de fases son $k(\pi - 1)$ en número. La composición de cada fase que contiene k componentes queda determinada si se conocen $k - 1$ de ellos, ya que la suma de las fracciones molares de todos los componentes de una fase debe ser igual a la unidad. Por tanto, para π fases, existe un total de $\pi(k - 1)$ variables, además de la temperatura y la presión, que deben especificarse. Hay, pues, un total de $\pi(k - 1) + 2$ variables.

Si el número de variables es igual al número de ecuaciones, aunque no podamos resolver realmente las ecuaciones, la temperatura, la presión y la composición de cada fase está *determinada*. El sistema se llama *invariante* y se dice que el número de *variancias* o grados de *libertad* es cero.

Si el número de variables es mayor en una unidad al número de ecuaciones, puede asignarse un valor arbitrario a una de las variables y las demás quedan completamente determinadas. El sistema se llama entonces *monovariante* y el número de variancias o grados de libertad es uno.

En general, el número de variancias f se define como el exceso del número de variables respecto al número de ecuaciones, es decir,

$$f = [\pi(k - 1) + 2] - [k(\pi - 1)]$$

o sea,

$$f = k - \pi + 2. \text{ (Sin reacciones químicas)} \qquad (8\text{–}30)$$

Esta ecuación constituye la *regla de las fases de Gibbs*.

Como ejemplo, consideremos el agua líquida en equilibrio con su vapor. Hay un solo componente (H_2O) y $k = 1$. El número de fases es dos ($\pi = 2$) y el número de ecuaciones del equilibrio de fases es

$$k(\pi - 1) = 1.$$

Esta única ecuación establece simplemente que, como hemos demostrado previamente, el potencial químico μ tiene el mismo valor en ambas fases.

El número de variables es

$$\pi(k - 1) + 2 = 2.$$

Estas variables son la temperatura T y la presión P, ya que en ambas fases la fracción molar del único componente debe ser igual a 1. La variancia f es, pues,

$$f = k - \pi + 2 = 1,$$

lo cual significa que puede asignarse un valor arbitrario a la temperatura T o a la presión P, pero no a *ambos*. (Naturalmente existen limitaciones a estos valores arbitrarios, ya que deben hallarse dentro de un intervalo en el cual el agua líquida y el vapor de agua *puedan* existir en equilibrio.) Así, si especificamos la temperatura T, la presión P será forzosamente la presión de vapor del agua a esta temperatura y no podemos darle cualquier valor arbitrario. Si hacemos la presión superior a la presión de vapor, manteniendo constante la temperatura, todo el vapor se condensará al estado líquido como indica la isoterma de la fig. 2-9. Y si hacemos la presión inferior a la presión de vapor, todo el líquido se evaporará.

En el *punto triple* del agua, las tres fases están en equilibrio y $\pi = 3$. Por tanto, $k(\pi - 1) = 2$ y existen *dos* ecuaciones de equilibrio de fases que establecen que el potencial químico en una de las fases es igual a su valor en cualquiera de las otras fases. El número de variables es $\pi(k - 1) + 2 = 2$, es decir, igual al número de ecuaciones. El número de grados de libertad es:

$$f = k - \pi + 2 = 0$$

y el sistema es, por tanto, *invariante*. No podemos asignar un valor arbitrario a la temperatura ni a la presión. Cuando un sistema como la célula del punto triple de la fig. 1-3 ha sido preparada en *cualquier* laboratorio, su temperatura es *necesariamente* la del punto triple del agua y su presión la de vapor a esta temperatura. Por esta razón, la temperatura del punto triple del agua se ha elegido como el único punto fijo de la escala de temperaturas termodinámicas; puede reproducirse con precisión en cualquier punto y en

cualquier momento. Naturalmente, el punto triple de cualquier otra sustancia pura serviría igualmente, pero se escogió el agua por su universal accesibilidad en estado puro.

Fácilmente se demuestra que si un componente falta en una fase, el número de variables y el número de ecuaciones se reducen en una unidad. Por tanto, desaparece la restricción original de que cada componente está presente en todas las fases y la ecuación (8-30) continúa siendo válida.

Si dentro del sistema tiene lugar una reacción química, los componentes no son completamente independientes. Supongamos que los cuatro constituyentes A, B, C y D experimentan la reacción

$$n_A A + n_B B \rightleftarrows n_C C + n_D D,$$

en donde las n son los números de moles de los componentes. En este caso tenemos una ecuación independiente adicional, de modo que el número total de ecuaciones independientes es $k(\pi - 1) + 1$. El número de variables es $\pi(k - 1) + 2$, como antes. Por tanto, el número de grados de libertad es

$$f = (k - 1) - \pi + 2.$$

Sin embargo, es posible concebir un sistema en el que puedan tener lugar cierto número de reacciones químicas, en cuyo caso la regla de las fases toma la forma más general

$$f = (k - r) - \pi + 2 \quad \text{(con reacciones químicas)}, \tag{8-31}$$

en donde r es el número de reacciones químicas reversibles independientes.

8-3 DEPENDENCIA DE LA PRESIÓN DE VAPOR CON LA PRESIÓN TOTAL

Como aplicación de los conceptos desarrollados en las últimas dos secciones, consideremos la dependencia de la presión de vapor de un líquido con la presión total. La fig. 8-1(a) representa un líquido en equilibrio con su vapor. La presión total del sistema es la presión de vapor. Supongamos ahora que agregamos un gas indiferente (es decir, un gas que no reacciona químicamente con el líquido ni con su vapor), representado por los pequeños círculos de la fig. 8-1(b), en el espacio por encima del líquido, incrementando, por tanto, la presión total. Se plantea la incógnita de si se modificará la presión de vapor cuando este proceso se realice a temperatura constante.

Recordemos que el potencial químico de la sustancia original debe tener el mismo valor en las fases líquida y gaseosa. Como la fase líquida consta de un solo componente, el potencial químico en esta fase es igual a la función específica de Gibbs del líquido:

$$\mu'' = g''.$$

La fase gaseosa puede considerarse como una mezcla de gases ideales y podemos utilizar los resultados de la sección 8-1:

$$\mu''' = RT(\ln p + \phi),$$

en donde μ''' es el potencial químico del vapor y p la presión de vapor.

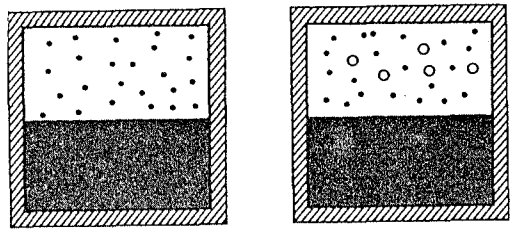


Fig. 8-1 Líquido en equilibrio con su vapor (a) a la presión de vapor, (b) a una presión superior producida por la presencia de un gas inerte.

Llamemos P a la presión *total* y supongamos que se añade una pequeña cantidad adicional del gas inerte, a temperatura constante, incrementando la presión total de P a $P + dP$ y modificando la presión de vapor de p a $p + dp$. Como el sistema está también en equilibrio a la nueva presión, las variaciones $d\mu''$ y $d\mu'''$ deben ser iguales. Para el líquido,

$$d\mu'' = dg'' = -s'' \, dT + v'' \, dP = v'' \, dP,$$

ya que la temperatura es constante. Además, como ϕ es función exclusiva de la temperatura,

$$d\mu''' = \frac{RT}{p} \, dp.$$

Por tanto,

$$v'' \, dP = RT \frac{dp}{p}$$

o sea,

$$\frac{dp}{p} = \frac{v''}{RT} \, dP. \tag{8-32}$$

Llamemos p_0 a la presión de vapor en la fig. 8-1(a) en ausencia de gas inerte. En este caso, la presión total P es igual a p_0. Integremos ahora la ecuación (8-32) desde este estado a un estado final en el cual la presión

de vapor es p y la presión total P. El volumen v'' puede considerarse constante, de modo que

$$\int_{p_0}^{p} \frac{dp}{p} = \frac{v''}{RT} \int_{p_0}^{P} dP,$$

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{v''}{RT}(P - p_0). \tag{8–33}$$

Así resulta, que cuando la presión total P aumenta, la presión de vapor p se incrementa también. Es decir, cuanto mayor es la cantidad de gas inerte que se le agrega, más líquido se evapora, al contrario de lo que podría esperarse. Sin embargo, la presión parcial de la fase vapor *en sí misma* no viene afectada por la adición del gas inerte y sólo la fase líquida acusa la presión adicional haciendo que se evapore.

La variación experimentada por la presión de vapor $\Delta p = p - p_0$ es muy pequeña, pues v''/RT es pequeño. Para el agua, $v'' = 18 \times 10^{-3}$ m^3 kilomol^{-1} y $p_0 = 3{,}6 \times 10^3$ N m^{-2} a 300 K. Si la presión total sobre el agua se incrementa a 100 atm y el gas inerte no se disuelve en agua, resulta

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{18 \times 10^{-3}}{(8{,}315 \times 10^3)(300)}(1{,}01 \times 10^7 - 3{,}6 \times 10^3)$$

y

$$\ln \frac{p + \Delta p}{p_0} = \frac{\Delta p}{p_0} = 7{,}29 \times 10^{-2},$$

pues $\ln (1 + x) = x$ para $x \ll 1$.

8-4 TENSIÓN SUPERFICIAL

Los fenómenos de *tensión superficial* y *capilaridad* pueden explicarse admitiendo que en la superficie exterior del líquido existe una capa superficial del espesor de unas pocas moléculas, cuyas propiedades difieren de las del resto de la masa líquida. La película superficial y el resto del líquido pueden considerarse como dos fases de la sustancia en equilibrio, de un modo análogo al equilibrio líquido-vapor. Cuando la forma de una masa determinada de líquido se modifica de tal modo que aumenta su área superficial, se produce una transferencia de masa desde el interior del líquido hacia la película superficial, del mismo modo que existe una transferencia de líquido a vapor cuando el volumen de un cilindro que contiene líquido y vapor se incrementa.

Se ha comprobado que para mantener constante la temperatura del sistema cuando aumenta su superficie, debe suministrarse calor. Definiremos una

magnitud λ análoga al calor latente de vaporización, como el calor suministrado por incremento de unidad de área a temperatura constante:

$$d'Q_T = \lambda\, dA_T. \tag{8–34}$$

Si la película líquida se ha formado sobre un bastidor de alambre como en la fig. 3-6, la fuerza hacia dentro ejercida sobre el bastidor e indicada por las flechas cortas, se origina en las capas superficiales como si estuvieran en estado de tensión. La fuerza por unidad de longitud del contorno es la *tensión superficial* σ y ya vimos en la sección 3-3 que el trabajo que se realiza cuando el alambre deslizante se desplaza una distancia corta dx, dando lugar a un incremento dA del área de la película, es

$$d'W = -\sigma\, dA.$$

Aunque el área de la película crece, la tensión superficial permanece constante si la temperatura no se modifica. Es decir, la tensión superficial σ no depende del área, sino sólo de la temperatura. La película no actúa, por tanto, como una membrana de caucho, en la cual la fuerza se incrementa al aumentar el área. Cuando el alambre se desliza hacia abajo, nuevas moléculas se trasladan del seno del líquido hacia la película. El proceso no consiste en estirar una película de masa constante, sino más bien en crear un área adicional de película cuyas propiedades dependen sólo de la temperatura.

En cambio, si la temperatura del sistema se modifica, la tensión superficial cambia. Así, la tensión superficial es análoga a la presión de vapor, que permanece constante para dos fases en equilibrio si la temperatura es constante, pero que varía al modificarse la temperatura. Sin embargo, al contrario que la presión de vapor, que crece al aumentar la temperatura, la tensión superficial disminuye cuando aumenta la temperatura, como indica la fig. 8-2, y se anula al alcanzar la temperatura crítica, a la cual las propiedades del líquido y del vapor se hacen idénticas.

Consideremos un proceso isotérmico en el cual el área de una película superficial se incrementa en dA_T. La cantidad de calor hacia la película es $d'Q_T = \lambda\, dA_T$, el trabajo $d'W_T = -\sigma\, dA_T$ y la variación de energía interna, que en este caso es *energía superficial*, es

$$dU_T = d'Q_T - d'W_T = (\lambda + \sigma)\, dA_T.$$

Por tanto,

$$\frac{dU_T}{dA_T} = \left(\frac{\partial U}{\partial A}\right)_T = \lambda + \sigma. \tag{8–35}$$

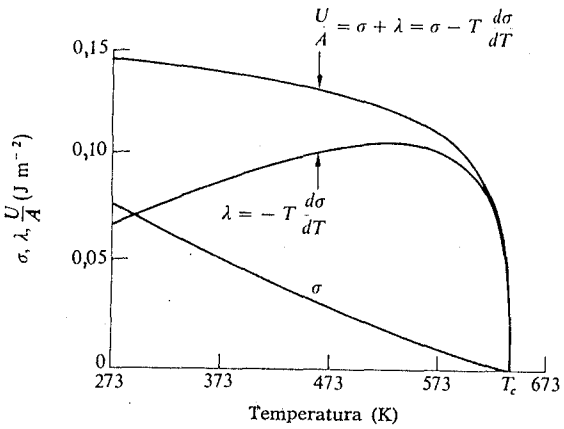


Fig. 8-2 Tensión superficial σ, "calor latente" λ y energía superficial por unidad de área U/A para el agua, en función de la temperatura.

Como el trabajo en un proceso es $-\sigma\, dA$, una película superficial es análoga a un sistema *PVT*, para el cual el trabajo sea $P\, dV$. La tensión superficial σ corresponde a $-P$ y el área A al volumen V. Por tanto, podemos escribir por analogía con la ecuación (6-9),

$$\left(\frac{\partial U}{\partial A}\right)_T = \sigma - T\frac{d\sigma}{dT},$$

en donde $(\partial\sigma/\partial T)_A$ ha sido reemplazado por $d\sigma/dT$, ya que σ es sólo función de T.

De las dos ecuaciones anteriores resulta,

$$\lambda = -T\frac{d\sigma}{dT}, \tag{8-36}$$

que relaciona el «calor latente» λ con la tensión superficial σ. La fig. 8-2 también muestra un gráfico de λ en función de T. (Como σ es una función exclusiva de la temperatura, lo mismo ocurre con λ.)

Supongamos que el área de la película crece isotérmicamente desde cero hasta A, partiendo de la posición del alambre de la fig. 3-6 en lo alto del bastidor y empujándolo hacia abajo. Como $U = 0$ cuando $A = 0$, la energía superficial, cuando el área es A, resulta ser

$$U = (\lambda + \sigma)A = \left(\sigma - T\frac{d\sigma}{dT}\right)A; \tag{8-37}$$

es decir, la energía superficial es función de T y de A. Su valor por unidad de área es

$$\frac{U}{A} = \lambda + \sigma = \sigma - T\frac{d\sigma}{dT}.$$

En la fig. 8-2 se incluye también un gráfico de U/A. Su ordenada para cualquier temperatura es la suma de las ordenadas de las gráficas de λ y σ.

Por analogía con la capacidad calorífica a volumen constante de un sistema *PVT*, la capacidad calorífica a área constante, C_A, es

$$C_A = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_A.$$

Según la ecuación (8-37),

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_A = A\left[\frac{d\sigma}{dT} - T\frac{d^2\sigma}{dT^2} - \frac{d\sigma}{dT}\right] = -AT\frac{d^2\sigma}{dT^2}$$

y, por tanto,

$$C_A = -AT\frac{d^2\sigma}{dT^2}. \tag{8-38}$$

El calor específico c_A es la capacidad calorífica por unidad de área:

$$c_A = -T\frac{d^2\sigma}{dT^2}.$$

Recordando que la energía interna U y la función F de Helmholtz están relacionadas por la ecuación

$$U = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_A$$

la comparación con la ecuación (8-37) nos dice que la función de Helmholtz, para una película superficial, es

$$F = \sigma A$$

y, por tanto,

$$\sigma = \frac{F}{A}; \tag{8-39}$$

es decir, la tensión superficial es igual a la función de Helmholtz por unidad de área.

La entropía de la película es

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_A = -A\frac{d\sigma}{dT}$$

y la entropía por unidad de área

$$s = -\frac{d\sigma}{dT}. \tag{8-40}$$

8-5 PRESIÓN DE VAPOR DE UNA GOTA LÍQUIDA

La tensión superficial de una gota líquida hace que la presión dentro de la gota exceda a la presión exterior. Como vimos en la sección 8-3, este incremento de la presión da lugar a un incremento de la presión de vapor, efecto que tiene un papel importante en la condensación de gotas de líquido a partir de un vapor sobreenfriado.

Consideremos una gota esférica de líquido de radio r en equilibrio con su vapor. La fig. 8-3 es la vista de una gota partida por el medio. Las flechas verticales representan las fuerzas de tensión superficial sobre la mitad inferior de la gota, siendo $2\pi r\sigma$ la fuerza total hacia arriba.

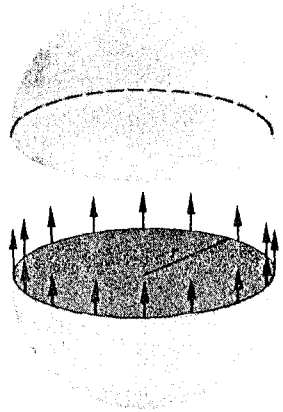


Fig. 8-3 Fuerzas de tensión superficial en una gota esférica.

Sea P_i la presión interior y P_e la presión exterior. La fuerza resultante hacia abajo en la mitad inferior de la gota debida a estas presiones es

y para el equilibrio mecánico,

$$(P_i - P_e)\pi r^2 = 2\pi r\sigma$$

o sea,

$$P_i - P_e = \frac{2\sigma}{r}.$$

La presión P_i en el líquido excede, por tanto, a la presión exterior P_e en $2\sigma/r$. Cuanto más pequeño es el radio de la gota, mayor es la diferencia de presión.

En el equilibrio termodinámico completo, la presión P_e debe ser igual a la presión de vapor p. Utilicemos la ecuación (8-33) para determinar la presión de vapor p que será mayor que la presión de vapor p_0 en una superficie plana. En la ecuación (8-33) el símbolo P representaba la presión total del líquido, que en el presente problema es la presión $P_i = P_e + 2\sigma/r = p + 2\sigma/r$, pues $P_e = p$ cuando el sistema está en equilibrio. Por tanto,

$$\ln\frac{p}{p_0} = \frac{v''}{RT}\left[(p - p_0) + \frac{2\sigma}{r}\right].$$

En todos los casos de interés, la diferencia $(p - p_0)$ entre la presión de vapor real p y la presión de vapor p_0 en una superficie plana, es pequeña comparada con $2\sigma/r$ y puede despreciarse. Por tanto,

$$\ln\frac{p}{p_0} = \frac{2\sigma v''}{rRT}$$

o sea,

$$r = \frac{2\sigma v''}{RT\ln(p/p_0)} \tag{8-41}$$

y una gota líquida de este radio estará en equilibrio con su vapor a una presión $P_e = p$. Sin embargo, el equilibrio *no* es estable. Supongamos que por evaporación aleatoria de unas pocas moléculas disminuye el radio de la gota. La presión de vapor p se incrementa y si la presión real P_e del vapor no cambiara, la primera excedería a la segunda. El sistema no estaría en equilibrio termodinámico y la gota continuaría evaporándose. Por otra parte, si se condensaran unas pocas moléculas de vapor sobre la gota, su radio aumentaría, la presión de vapor disminuiría, la presión real del vapor excedería a la presión de vapor y la gota continuaría creciendo.

La distinción entre «presión de vapor p» y «presión real P_e del vapor» puede ser confusa. La segunda, P_e, representa la presión real ejercida por el

vapor que rodea a la gota. La primera, p, es el valor particular que la «presión P_e del vapor» debe poseer para alcanzar el equilibrio termodinámico.

Para el agua a 300 K, $\sigma \simeq 70 \times 10^{-3}$ N m^{-1}, $p_0 \simeq 27$ Tor $\simeq 3{,}6 \times 10^3$ N m^{-2} y $v'' \simeq 18 \times 10^{-3}$ m^3 kilomol^{-1}. Resulta que la presión P_e del vapor de agua puede incrementarse por lo menos a 5 veces la presión de vapor p_0 sobre una superficie plana antes de que las gotas del líquido comiencen a formarse. Haciendo $p/p_0 = 5$ obtenemos de los valores anteriores que

$$r \simeq 6 \times 10^{-10}\,\text{m} \simeq 6 \times 10^{-8}\,\text{cm}.$$

Una gota de este radio contiene sólo unas 12 moléculas y, por tanto, es discutible hablar con propiedad de ella como de una esfera con radio definido y tensión superficial. Sin embargo, si un grupo de este número de moléculas se formase en el vapor, seguiría creciendo una vez formado.

8-6 PILA VOLTAICA REVERSIBLE

En la sección 3-3 vimos que cuando una carga dZ circula por una pila voltaica de fem $\mathscr{E}$, el trabajo es

$$d'W = -\mathscr{E}\,dZ.$$

Si existen productos de reacción gaseosos, debe incluirse también en el trabajo $P\,dV$, pero, en general, despreciaremos los cambios de volumen y trataremos la pila como un sistema $\mathscr{E}ZT$, correspondiente a un sistema PVT. También supondremos, lo que es prácticamente cierto en muchas pilas, que la fem es función exclusiva de la temperatura, de modo que

$$\left(\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial T}\right)_Z = \frac{d\mathscr{E}}{dT}.$$

Toda pila real posee una resistencia interna R, de modo que al paso de la corriente se realiza un trabajo disipativo dentro de la pila de valor I^2R. Supongamos que los terminales de una pila están conectados a un potenciómetro. Si la tensión en el potenciómetro se hace exactamente igual a la fem de la pila, la corriente en ésta será nula. Haciendo la tensión ligeramente mayor o menor que la fem, la reacción en la pila será en uno u otro sentido. Además, como el trabajo disipativo es proporcional al *cuadrado* de la intensidad de la corriente mientras que el trabajo eléctrico es proporcional a la primera potencia, el primero puede hacerse despreciable haciendo la corriente muy pequeña. Por tanto, la pila puede operarse como un sistema reversible en el sentido termodinámico.

Se ha visto, sin embargo, que incluso cuando la corriente I es muy pequeña y, por tanto, el efecto calorífico I^2R despreciable, sigue en la pila un flujo de calor positivo o negativo con su entorno en un proceso isotérmico.

Definamos una magnitud ψ como el flujo calorífico por unidad de carga, de modo que en un proceso isotérmico,

$$d'Q_T = \psi\,dZ_T.$$

La variación de energía interna es, por tanto,

$$dU_T = d'Q_T - d'W_T = (\psi + \mathscr{E})\,dZ_T$$

y

$$\frac{dU_T}{dZ_T} = \left(\frac{\partial U}{\partial Z}\right)_T = \psi + \mathscr{E}. \tag{8-42}$$

Por analogía con la ecuación (6-9),

$$\left(\frac{\partial U}{\partial Z}\right)_T = \mathscr{E} - T\frac{d\mathscr{E}}{dT} \tag{8-43}$$

y, por tanto,

$$\psi = -T\frac{d\mathscr{E}}{dT}. \tag{8-44}$$

Como $\mathscr{E}$ es función exclusiva de T, lo mismo ocurre con ψ. El flujo de calor en un proceso isotérmico es, por tanto,

$$d'Q_T = \psi\,dZ_T = -T\frac{d\mathscr{E}}{dT}\,dZ. \tag{8-45}$$

Cuando la pila se «descarga» y realiza trabajo eléctrico en el circuito al cual está conectada, dZ es una magnitud negativa. Por tanto, si la fem se *incrementa* con la temperatura, $d\mathscr{E}/dT$ es positivo, $d'Q_T$ positivo y se produce un flujo de calor hacia la pila que procede del medio exterior. Por otra parte, si $d\mathscr{E}/dT$ es negativo, también $d'Q_T$ es negativo cuando la pila se descarga y la pila *cede* calor incluso en ausencia del calentamiento I^2R.

El trabajo isotérmico es

$$d'W_T = -dU_T + d'Q_T.$$

Así, si $d'Q_T$ es positivo, el trabajo es superior a la disminución de energía interna y si $d'Q_T$ es negativo, el trabajo es inferior a la disminución de energía interna. En el primer caso la pila absorbe calor del medio exterior y «lo convierte en trabajo». Naturalmente, no se viola el segundo principio, porque éste no es el *único* resultado del proceso. En el segundo caso, una parte de la disminución de energía interna aparece como flujo de calor hacia el medio exterior.

En un proceso isotérmico finito, en el que se produce un flujo de carga ΔZ a través de la pila, el flujo de calor es

$$Q_T = -T\frac{d\mathscr{E}}{dT}\Delta Z_T, \tag{8-46}$$

el trabajo

$$W_T = -\mathscr{E}\,\Delta Z_T \tag{8-47}$$

y la variación de energía interna

$$\Delta U_T = \left(\mathscr{E} - T\frac{d\mathscr{E}}{dT}\right)\Delta Z. \tag{8-48}$$

En química-física la ecuación (8-48) es muy útil como fundamento de un método para medir calores de reacción. Como ejemplo específico, la pila Daniell* consta de un electrodo de cinc en una solución de sulfato de cinc y de un electrodo de cobre en una solución de sulfato de cobre. Cuando la pila se descarga, el cinc pasa a la solución y el cobre se deposita sobre el electrodo de cobre. El efecto químico neto es la desaparición del Zn y del Cu^{++} y la aparición del Zn^{++} y Cu, de acuerdo con la ecuación

$$Zn + Cu^{++} \rightarrow Zn^{++} + Cu.$$

Haciendo pasar una corriente por la pila en sentido opuesto, el proceso puede invertirse, es decir, pasar el cobre a la solución y depositarse el cinc.

La misma reacción química puede verificarse de modo puramente químico, sin tener nada que ver con la pila Daniell. Así, cuando se agita polvo de cinc en una solución de sulfato de cobre, todo el cinc se disuelve (es decir, se convierte en iones en la solución) y todos los iones de cobre se convierten en átomos metálicos, siempre que las cantidades originales de las dos sustancias se elijan apropiadamente. Si el proceso tiene lugar a volumen constante no se realiza trabajo y el calor liberado es igual a la variación de energía interna dada por la ecuación (8-48).

Como la fem puede medirse con mucha precisión (siempre que las dos sustancias reaccionantes puedan formar una pila voltaica), el calor de reacción puede determinarse a partir de mediciones de la fem, así como su variación con la temperatura, con más precisión que por un experimento directo.

Por ejemplo, cuando 1 kilomol de cobre y cinc reaccionan directamente a 273 K, la variación de energía interna medida experimentalmente por métodos calorimétricos es 232×10^6 J. Cuando las sustancias se combinan formando una pila voltaica a 273 K, la fem observada es 1,0934 V y su variación con la temperatura es $-0{,}453 \times 10^{-3}$ V K^{-1}. Como los iones son divalentes, la carga ΔZ que pasa por la pila es 2 faradays* por kilomol, o sea, $2 \times 9{,}649 \times 10^7$ C $kilomol^{-1}$. Por tanto, la variación de energía interna resulta ser

$$\Delta U = 234{,}8 \times 10^6 \text{ J kilomol}^{-1}.$$

* John F. Daniell, químico inglés (1790-1845).

8-7 RADIACIÓN DEL CUERPO NEGRO

Los principios de la termodinámica pueden aplicarse no sólo a las sustancias materiales, sino también a la energía radiante incluida dentro de un recinto vacío. Si las paredes del recinto se encuentran a temperatura uniforme T y el recinto contiene al menos una pequeña cantidad de un *absorbente perfecto* o *cuerpo negro* (una sustancia que absorba el 100 % de la energía radiante incidente de cualquier longitud de onda), la energía radiante dentro del recinto es una mezcla de ondas electromagnéticas de diferentes energías y de todas las frecuencias posibles, desde cero hasta infinito. Si en las paredes del recinto hacemos una abertura, suficientemente pequeña, para que la energía radiante que escapa a su través no afecte apreciablemente a la contenida en el interior, se demuestra experimentalmente que la velocidad de emisión de la energía radiante por unidad de superficie es función exclusiva de la temperatura T de las paredes del recinto e independiente de su naturaleza, de su volumen V o de su forma. La velocidad de radiación de la energía a través de la abertura es proporcional a la energía radiante por unidad de volumen que existe *dentro* del recinto, o *densidad de energía radiante* $\mathbf{u}$, donde

$$\mathbf{u} = \frac{U}{V}.$$

Por tanto, llegamos a la conclusión de que la densidad de energía $\mathbf{u}$ es también función exclusiva de la temperatura T:

$$\mathbf{u} = \mathbf{u}(T).$$

Por otra parte, la teoría electromagnética nos dice que si la energía radiante del recinto es isotrópica (la misma en todas direcciones), ejerce sobre las paredes del recinto una presión P igual a un tercio de la densidad de energía:

$$P = \frac{1}{3}\mathbf{u}. \tag{8-49}$$

* Michael Faraday, químico-físico inglés (1791-1867).

La presión de radiación, igual como la densidad de energía, es función exclusiva de T y, por tanto, independiente del volumen V.

Experimentalmente se comprueba que la densidad de energía, la frecuencia y la temperatura, están relacionadas por una ecuación conocida como *ley de Planck*, según la cual, la densidad de energía $\Delta \mathbf{u}_\nu$ en un intervalo de frecuencias comprendido entre ν y $\nu + d\nu$ y a la temperatura T, se expresa por

$$\Delta \mathbf{u}_\nu = \frac{c_1 \nu^3}{\exp(c_2 \nu / T) - 1} \Delta \nu, \tag{8–50}$$

en donde c_1 y c_2 son constantes cuyos valores dependen sólo del sistema de unidades empleado. La dependencia de la densidad de energía *total* con la temperatura puede determinarse integrando la ecuación de Planck para todas las frecuencias desde cero a infinito, pero los principios termodinámicos nos permiten calcular la *forma* de esta dependencia sin el conocimiento exacto de la ecuación de Planck. Para ello, a partir de la ecuación (6-9) deducida del primero y segundo principios de la termodinámica, podemos escribir en forma extensiva:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P. \tag{8–51}$$

Como $U = \mathbf{u}V$, y $\mathbf{u}$ es función exclusiva de T,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \mathbf{u}. \tag{8–52}$$

Además, como P y $\mathbf{u}$ son ambos funciones exclusivas de T,

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{3}\left(\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{3}\frac{d\mathbf{u}}{dT}. \tag{8–53}$$

Por tanto, la ecuación (8-51) se convierte en

$$\mathbf{u} = \frac{1}{3} T \frac{d\mathbf{u}}{dT} - \frac{1}{3}\mathbf{u},$$

$$\frac{d\mathbf{u}}{\mathbf{u}} = 4\frac{dT}{T},$$

$$\mathbf{u} = \sigma T^4, \tag{8–54}$$

en donde σ es una constante.

La densidad de energía es, pues, proporcional a la cuarta potencia de la temperatura termodinámica, hecho que fue descubierto experimentalmente por Stefan* antes de que la teoría fuese desarrollada por Planck y que fue llamada *ley de Stefan* o de *Stefan-Boltzmann***. El mejor valor experimental de la constante σ de Stefan-Boltzmann es

$$\sigma = 7{,}561 \times 10^{-16} \text{ J m}^{-3} \text{ K}^{-4}. \tag{8–55}$$

Según las ecuaciones (8-49) y (8-54) la ecuación de estado de la energía radiante en un recinto vacío es

$$P = \frac{1}{3}\mathbf{u} = \frac{1}{3}\sigma T^3. \tag{8–56}$$

La energía total U en un volumen V es

$$U = \mathbf{u}V = \sigma V T^4. \tag{8–57}$$

La capacidad calorífica a volumen constante V es

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = 4\sigma V T^3. \tag{8–58}$$

Para determinar la entropía imaginemos que la temperatura de las paredes de un recinto a volumen constante crece desde $T = 0$ hasta $T = T$. Entonces

$$S = \int_0^T \frac{1}{T} C_V \, dT = \int_0^T 4\sigma V T^2 \, dT$$

y, por tanto,

$$S = \frac{4}{3}\sigma V T^3. \tag{8–59}$$

La función de Helmholtz es

$$F = U - TS = \sigma V T^4 - \frac{4}{3}\sigma V T^4$$

y

$$F = -\frac{1}{3}\sigma V T^4. \tag{8–60}$$

* Josef Stefan, físico austriaco (1835-1893).
** Ludwig Boltzmann, físico austriaco (1844-1906).

La función de Gibbs es

$$G = F + PV = -\frac{1}{3}\sigma VT^4 + \frac{1}{3}\sigma VT^4,$$

y, por tanto,

$$G = 0. \tag{8-61}$$

En la sección 13-3 volveremos a tratar de la radiación del cuerpo negro y demostraremos cómo la ley de Planck y el valor de la constante de Stefan-Boltzmann pueden determinarse por métodos estadísticos y los principios de la teoría cuántica.

8-8 TERMODINÁMICA DEL MAGNETISMO

En la sección 3-3 vimos que en un proceso en el cual el momento magnético M de un sistema paramagnético varía en dM, el trabajo es

$$d'W = -\mathscr{H}\, dM,$$

en donde $\mathscr{H}$ es la intensidad del campo magnético exterior.

Los sistemas magnéticos de mayor interés en termodinámica son los cristales paramagnéticos, cuya variación de volumen en un proceso de magnetización puede despreciarse y, para el cual, el trabajo «$P\, dV$» es despreciable comparado con $-\mathscr{H}\, dM$. Estos cristales poseen una energía interna U, además de una energía potencial magnética

$$E_p = -\mathscr{H}M. \tag{8-62}$$

Como se describió en la sección 3-13, la función de energía apropiada es, por tanto, la energía *total* E:

$$\begin{aligned} E &= U + E_p = U - \mathscr{H}M, \\ dE &= dU - \mathscr{H}\, dM - M\, d\mathscr{H}. \end{aligned} \tag{8-63}$$

El primero y segundo principios combinados nos dicen que

$$T\, dS = dU + d'W = dU - \mathscr{H}\, dM. \tag{8-64}$$

Por tanto, en función de E,

$$T\, dS = dE + M\, d\mathscr{H}. \tag{8-65}$$

Comparando con la ecuación (7-23),

$$T\, dS = dH - V\, dP, \tag{8-66}$$

resulta que la energía total E es la analogía magnética de la entalpía H de un sistema PVT, hasta el extremo de que algunos autores le llaman «entalpía magnética» y la representan por H^*. Sin embargo, hay una diferencia importante: La entalpía H de un sistema PVT se define por

$$H = U + PV,$$

y la energía total E de un sistema magnético por

$$E = U - \mathscr{H}M.$$

En esta ecuación, el término $-\mathscr{H}M$ es la energía potencial del sistema en un campo magnético externo conservativo, que resulta ser una propiedad conjunta del sistema y de la fuente del campo, mientras que el producto PV no tiene tal significado. Es decir, la correspondencia entre las ecuaciones (8-65) y (8-66) es una analogía puramente matemática. Sin embargo, como las ecuaciones tienen la misma *forma*, podemos deducir todas las ecuaciones en las que interviene la entalpía H, reemplazando H por E, V por $-M$ y P por $\mathscr{H}$.

Así, la capacidad calorífica a $\mathscr{H}$ constante, correspondiente a C_P, es

$$C_{\mathscr{H}} = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{\mathscr{H}}. \tag{8-67}$$

La capacidad calorífica a M constante, correspondiente a C_V, es

$$C_M = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_M. \tag{8-68}$$

Las ecuaciones $T\, dS$, primera y segunda, se convierten en

$$T\, dS = C_M\, dT - T\left(\frac{\partial \mathscr{H}}{\partial T}\right)_M dM, \tag{8-69}$$

$$T\, dS = C_{\mathscr{H}}\, dT + T\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{\mathscr{H}} d\mathscr{H}. \tag{8-70}$$

En la sección 7-2 hemos definido una función F^* correspondiente a la función de Helmholtz $F = U - TS$, en la forma

$$F^* = E - TS. \tag{8-71}$$

Por tanto,

$$dF^* = dE - T\, dS - S\, dT,$$

y utilizando la ecuación (8-65), resulta

$$dF^* = -S\,dT - M\,d\mathscr{H}. \tag{8-72}$$

Es decir,

$$\left(\frac{\partial F^*}{\partial T}\right)_{\mathscr{H}} = -S, \qquad \left(\frac{\partial F^*}{\partial \mathscr{H}}\right)_T = -M. \tag{8-73}$$

Los métodos estadísticos, como veremos más adelante, llevan directamente a una expresión de F^* en función de T y $\mathscr{H}$. Así, de la segunda de las ecuaciones (8-73), podemos obtener M en función de T y $\mathscr{H}$, que es la *ecuación de estado magnética* del sistema. La primera ecuación nos da S en función de T y $\mathscr{H}$. La energía E se determina entonces por la ecuación (8-71),

$$E = F^* + TS,$$

y la energía interna U

$$U = E + \mathscr{H}M. \tag{8-74}$$

Así pues, todas las propiedades del sistema pueden determinarse a partir de la expresión de F^* como función de T y $\mathscr{H}$.

La dependencia de la entropía con la intensidad del campo magnético puede determinarse por el método utilizado para deducir las relaciones de Maxwell. Aplicando la ecuación (7-39) a la ecuación (8-72) se obtiene

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \mathscr{H}}\right)_T = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{\mathscr{H}}. \tag{8-75}$$

Para una sal paramagnética que cumpla la ley de Curie, $(\partial M/\partial T)\mathscr{H} < 0$, y la entropía de la sal paramagnética decrece al aumentar la intensidad magnética.

Al comentar en la sección 7-7 el tercer principio, establecimos que todos los procesos que tienen lugar en un sistema condensado a $T = 0$ K, se verifican sin cambio de entropía. Si estos procesos incluyen el incremento de intensidad magnética en un cristal paramagnético, se verifica que a $T = 0$ K,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \mathscr{H}}\right)_T = 0. \tag{8-76}$$

La fig. 8-4 es una gráfica de la entropía de un sistema magnético en función de la temperatura para valores de la intensidad aplicada $\mathscr{H}$ igual a cero y a $\mathscr{H}_1$. La ecuación de estas curvas se calculará en la sección 13-4.

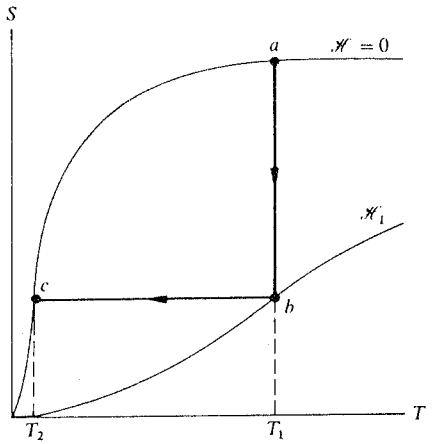


Fig. 8-4 Dependencia de la entropía de un sistema magnético de la temperatura para $\mathscr{H} = 0$ y para $\mathscr{H} = \mathscr{H}_1$.

Sustituyendo la ecuación (8-76) en la ecuación (8-75) se obtiene que $(\partial M/\partial T)_{\mathscr{H}} = 0$ a $T = 0$. Sin embargo, según la ley de Curie,

$$M = \frac{C_C\mathscr{H}}{T}$$

y $(\partial M/\partial T)_{\mathscr{H}}$ se aproxima a infinito cuando $T \to 0$. La conclusión es que la ley de Curie no es válida para $T = 0$ y que a temperaturas muy bajas debe tener lugar la transición a un estado magnético ordenado.

La producción de bajas temperaturas por desimanación adiabática de una sal paramagnética puede entenderse con ayuda de la fig. 8-4. Supongamos que inicialmente la intensidad magnética es cero y que la temperatura de la sal se ha reducido a un valor bajo T_1 por contacto con un baño de helio líquido. El estado del sistema se representa entonces por el punto *a*. Incrementemos ahora el campo magnético isotérmica y reversiblemente, en el proceso *a-b*, hasta un valor $\mathscr{H}_1$. En este proceso habrá un flujo de calor de la sal hacia el baño de helio. La entropía del sistema disminuirá, mientras que su temperatura permanecerá constante a T_1. En el proceso isotérmico *a-b*, en el cual $dT = 0$, la ecuación (8-70) nos da

$$d'Q_T = T\,dS_T = T\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{\mathscr{H}} d\mathscr{H}_T.$$

Para $\mathscr{H}$ constante, $(\partial M/\partial T)_{\mathscr{H}}$ es negativo. Luego, como $\mathscr{H}$ crece, $d'Q_T$ es negativo y hay transferencia de calor del sistema al exterior.

El siguiente paso consiste en aislar térmicamente el sistema de su medio exterior y realizar el proceso adiabático reversible *b-c*, en el cual, el campo magnético se reduce a cero, mientras la entropía permanece constante. La temperatura final T_2, según la fig. 8-4, es evidentemente menor que la inicial T_1. En este proceso, como $dS = 0$, la ecuación (8-70) se convierte en

$$dT_S = -\frac{T}{C_{\mathscr{H}}}\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{\mathscr{H}} d\mathscr{H}_S,$$

y como $(\partial M/\partial T)_{\mathscr{H}}$ y $d\mathscr{H}_S$ son ambos negativos, dT_S es también negativo. De esta forma se han alcanzado temperaturas próximas a 10^{-3} K.

Los procesos *a-b* y *b-c* de la fig. 8-4 son exactamente análogos a aquéllos en los cuales un gas se comprime primero isotérmica y reversiblemente y después se expande hasta su volumen original, reversible y adiabáticamente. La disminución de temperatura en la expansión adiabática corresponde al descenso de temperatura de T_1 a T_2 en el proceso *b-c* de la fig. 8-4.

El proceso *b-c* de la fig. 8-4 se describe comúnmente como «desimanación adiabática reversible» o como «desimanación isoentrópica». Supongamos, sin embargo, que tal proceso se realiza en un intervalo de temperatura en el cual C_M es despreciable, de modo que

$$C_{\mathscr{H}} = \left(\frac{\partial E_p}{\partial T}\right)_{\mathscr{H}} = -\mathscr{H}\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{\mathscr{H}}.$$

Entonces, según la ecuación (8-70), en un proceso isoentrópico con $dS = 0$,

$$\mathscr{H}\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{\mathscr{H}} dT_S = T\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{\mathscr{H}} d\mathscr{H}_S$$

y

$$\frac{dT_S}{T} = \frac{d\mathscr{H}_S}{\mathscr{H}},$$

$$\left(\frac{\mathscr{H}}{T}\right)_S = \text{constante.} \tag{8-77}$$

La relación $\mathscr{H}/T$ es, por tanto, constante en el proceso isoentrópico, en el cual el campo magnético se reduce de $\mathscr{H}_1$ a cero. Luego, como el momento magnético M es función de $\mathscr{H}/T$, en este proceso es constante también y la expresión «desimanación» resulta inapropiada.

Supongamos una serie de desimanaciones isotérmicas desde $\mathscr{H} = 0$ hasta $\mathscr{H} = \mathscr{H}_1$, representadas por las líneas verticales de la fig. 8-5, seguidas cada una de ellas de desimanaciones adiabáticas representadas por las líneas

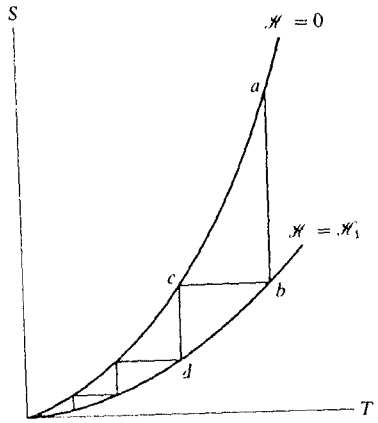


Fig. 8-5 Inaccesibilidad del cero absoluto de temperaturas por una serie finita de imanaciones isotérmicas y desimanaciones adiabáticas.

horizontales. Para realizar las imanaciones isotérmicas con el calor que cede en ellas el cristal, se requieren recintos a temperaturas cada vez más bajas, de modo que los procesos se hacen cada vez más difíciles experimentalmente a medida que la temperatura decrece. Se observará en la fig. 8-5 que todo proceso de desimanación adiabática corta a la curva $\mathscr{H} = 0$ a una temperatura por encima de $T = 0$. Este es un ejemplo del enunciado de inaccesibilidad del tercer principio. Se deja como ejercicio demostrar que si la entropía no es cero para $T = 0$ y $\mathscr{H} = 0$, el cero absoluto de temperaturas podría alcanzarse en un número finito de procesos, violando así el enunciado de inaccesibilidad del tercer principio.

8-9 APLICACIONES A LA INGENIERÍA

El propósito de «convertir continuamente calor en trabajo» ha intrigado al hombre desde los tiempos más antiguos. El crédito de algunas de las contribuciones más significativas de la termodinámica es debido al éxito de esta conversión, tan importante en la evolución de nuestra civilización. El ciclo de fuerza motriz, que es el instrumento para la conversión continua de calor en trabajo, representa una aplicación clara del primero y segundo principios, que es siempre exacta y a veces puede ser muy sutil. Esta sección se dedica al análisis termodinámico de un ciclo de fuerza motriz durante el cual la sustancia de trabajo experimenta un cambio de fase. Como sustancia de trabajo se utiliza especialmente el vapor de agua, pero los principios generales son aplicables a todas las sustancias semejantes.

La fig. 8-6 es un diagrama de la superficie *s-P-T* para las fases líquido y vapor del agua. La superficie recuerda a la *P-v-T*. Puede dibujarse a escala, pues la variación *relativa* de entropía entre las fases líquido y vapor es mucho menor que la variación relativa de *volumen*. Las líneas se han trazado sobre la superficie para valores constantes de *P*, *T* y *s*.

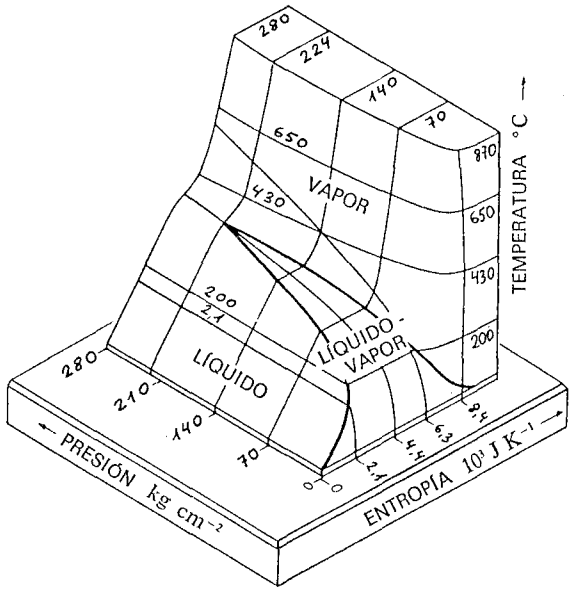


Fig. 8-6 Superficie *s-P-T* del agua.

En la fig. 8-6 se consignan los valores numéricos de *P*, *T* y *s*. La unidad de presión es 1 kg cm^{-2}, la de energía 1 J y la de masa es 1 kg. Las temperaturas se expresan en grados Celsius en el eje de temperaturas y la unidad de entropía específica es el J K^{-1}.

La fig. 8-7 está también dibujada a escala, y es la superficie termodinámica que se obtiene representando verticalmente la entalpía específica y horizontalmente la presión y la entropía específica. La línea de trazo grueso sobre la superficie es el límite de la región líquido-vapor y las líneas de trazo fino son líneas de *h*, *s* y *P* constantes. Las líneas isobáricas sobre la superficie tienen una pendiente en cualquier punto igual a la temperatura en dicho punto, ya que

$$\left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_P = T.$$

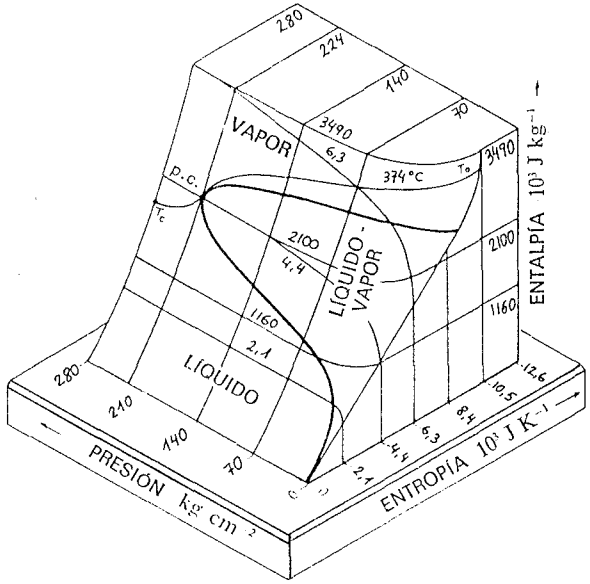


Fig. 8-7 Superficie *h-s-P* del agua.

Por tanto, en la región líquido-vapor, en donde un proceso isobárico reversible es también isotérmico, las isóbaras son líneas rectas de pendiente constante igual a *T*. Esta pendiente crece a medida que nos aproximamos a la temperatura crítica.

La fig. 8-8 es una proyección de una porción de la superficie *h-s-P* en el plano *h-s* y se denomina *diagrama de Mollier**. Cubre el intervalo de variables que se presentan en la mayor parte de los cálculos de ingeniería. La utilidad práctica del diagrama reside en el hecho de que en cualquier proceso a presión constante, tal como la conversión de agua líquida en vapor de agua en la caldera de una máquina de vapor, el flujo de calor es igual a la diferencia de entalpía *h* entre los puntos extremos del proceso y esta diferencia puede leerse directamente en un diagrama de Mollier.

En nuestras primeras explicaciones sobre los ciclos de Carnot, se había supuesto que la sustancia que recorría el ciclo no experimentaba cambios de fase. Sin embargo, cualquier ciclo reversible formado por dos isotermas y dos adiabáticas es un ciclo de Carnot y las áreas sombreadas *bcfg* de las figs. 8-9 representan un ciclo de Carnot operado en la región líquido-vapor. En la parte (a) de la figura, el ciclo aparece sobre una superficie *P-v-T* y proyectado sobre el plano *P-v*. En (b) aparece el mismo ciclo sobre la superficie

* Richard Mollier, ingeniero alemán (1863-1935).

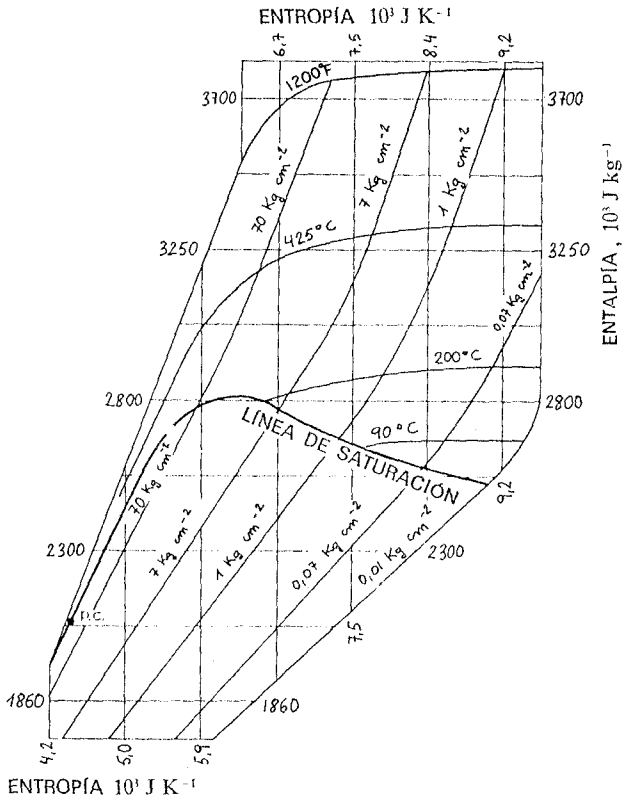


Fig. 8-8 Diagrama de Mollier para el agua.

s-P-T y proyectado sobre el plano *T-s*; en (c) sobre la superficie *h-s-P* y proyectado sobre el plano *h-s* (diagrama de Mollier).

Partiendo del líquido saturado en el punto *b*, realicemos en cada uno de los diagramas una expansión isotérmica reversible a la temperatura T_2 hasta que el líquido se encuentre completamente vaporizado (punto *c*). Durante esta parte del ciclo se extrae el calor q_2 de una fuente térmica a la temperatura T_2. La expansión adiabática del vapor disminuye la temperatura a T_1 (punto *f*). Si la sustancia de trabajo es agua, esta expansión adiabática nos lleva de nuevo a la región líquido-vapor. En otras palabras, parte del vapor saturado se condensa. (No todas las sustancias se comportan de este modo. Para algunas, la pendiente de la línea adiabática es menor que la correspondiente a la línea de saturación y el punto correspondiente a *f* se encuentra en la región del vapor.) A continuación se realiza una compresión isotérmica a la temperatura T_1 hasta el estado representado por el punto *g* y en ella se cede el

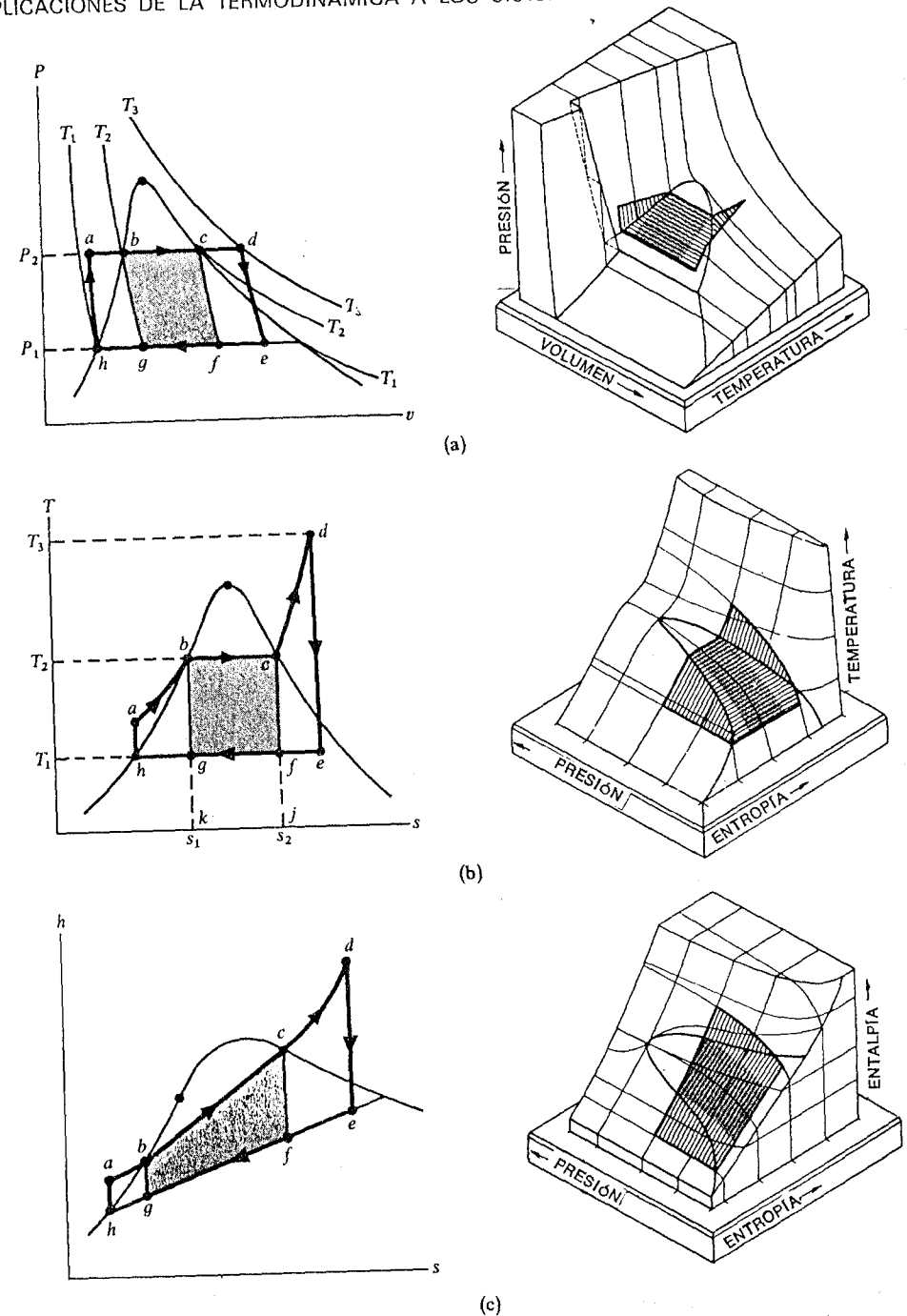


Fig. 8-9 Ciclo de Carnot *bcfg* en la región líquido-vapor y ciclo de Rankine *abcdefgh* con recalentamiento.

calor q_1 a una fuente. El ciclo se completa por compresión adiabática al punto b, durante el cual, el resto del vapor se condensa y la temperatura se incrementa a T_2. Obsérvese que en el diagrama T-s de la fig. 8-9(b) el ciclo de Carnot se proyecta como un rectángulo limitado por dos isotermas y dos adiabáticas.

Como las áreas en un diagrama T-s representan el calor absorbido o liberado, el área $bcjk$ de la fig. 8-9(b) representa el calor q_2 absorbido en la expansión reversible a la temperatura T_2, el área $gfjk$ el calor q_1 cedido a la temperatura T_1 y, según el primer principio, el área $bcfg$ representa el trabajo neto w realizado en el ciclo. El rendimiento térmico del ciclo es, por tanto,

$$\eta = \frac{w}{q_2} = \frac{\text{área } bcfg}{\text{área } bcjk}$$
$$= \frac{(T_2 - T_1)(s_2 - s_1)}{T_2(s_2 - s_1)} = \frac{T_2 - T_1}{T_2},$$

como es lógico para *todo* ciclo de Carnot que opera entre las temperaturas T_2 y T_1.

En el diagrama de Mollier de la fig. 8-9(c), las adiabáticas reversibles se hallan representadas por líneas verticales, y las líneas isotérmicas e isóbaras (que son las mismas en la región líquido-vapor), por líneas rectas de pendiente creciente hacia la derecha. Como el calor que fluye al sistema en cualquier proceso isobárico reversible es igual al incremento de entalpía del sistema, el calor q_2 suministrado en la expansión isotérmica-isobárica de b a c es igual a $h_c - h_b$. El calor q_1 cedido en la compresión isotérmica de f a g es $h_f - h_g$. El trabajo neto w realizado en el ciclo es igual a la diferencia entre las magnitudes de q_2 y q_1. El rendimiento térmico es, por tanto,

$$\eta = \frac{w}{q_2} = \frac{h_c - h_b - h_f + h_g}{h_c - h_b}. \tag{8-78}$$

La ventaja del diagrama de Mollier es que el calor, el trabajo y el rendimiento pueden determinarse a partir de las *ordenadas* de los puntos del ciclo, lo cual es, evidentemente, más cómodo que medir el *área* que debe realizarse en un diagrama T-s. Naturalmente, para mayor precisión, los valores de h en los puntos b, c, f y g deben tomarse de tablas en lugar de leerlos en un diagrama.

Tanto en la *máquina alternativa de vapor* como en la *turbina*, el agua líquida y el vapor de agua pasan esencialmente por la misma secuencia de estados. La caldera de la fig. 8-10 recibe calor de una fuente mante[illegible]

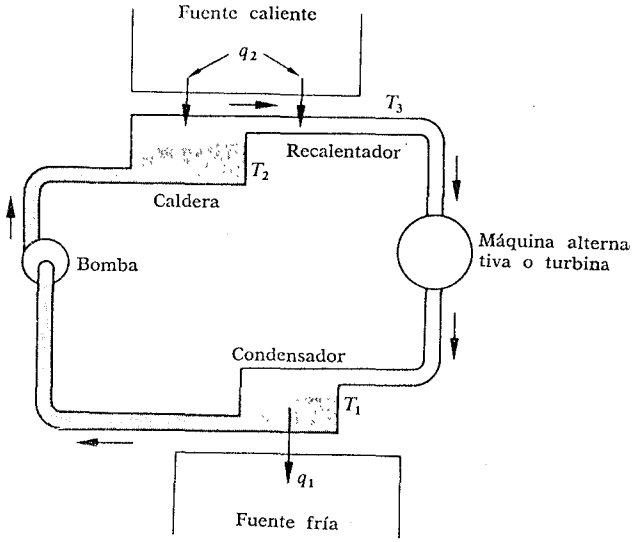


Fig. 8-10 Diagrama esquemático de los procesos que tienen lugar en una máquina alternativa de vapor o en una turbina.

elevada temperatura por la combustión de un combustible fósil o por un reactor nuclear. En la caldera, el líquido saturado se convierte en vapor saturado a una temperatura determinada por la presión en esta parte del sistema. Esta temperatura es muy inferior a la de la fuente calorífica. Por ejemplo, si la presión en la caldera es de $6{,}9 \times 10^6$ N m^{-2}, la temperatura es de 558 K (285°C), mientras que la temperatura de la llama en un mechero que quema combustible puede ser del orden de 2200 K ($\sim$ 1930°C). El vapor de agua saturado pasa de la caldera al recalentador, donde recibe más calor de la fuente y aumenta su temperatura. El recalentador está conectado directamente a la caldera, de tal modo que la presión del vapor recalentado no supera la presión de la caldera. En principio, la temperatura del vapor recalentado podría incrementarse hasta que alcanzase la que posee la fuente térmica, pero existe un límite próximo a los 538°C ($\sim$ 811 K), llamado *límite metalúrgico*, debido al hecho de que por encima de esta temperatura los materiales utilizados en la conducción del vapor no son suficientemente resistentes para soportar la alta presión correspondiente.

El vapor recalentado pasa entonces a la máquina alternativa o turbina, donde realiza trabajo mecánico y, al mismo tiempo, experimenta un descenso de temperatura y presión. Una porción se suele condensar en esta parte del ciclo. La mezcla de líquido y vapor saturado pasa entonces al condensador, donde se licua el resto de vapor y cede el calor de la condensación a la

fuente fría, que puede ser la atmósfera o agua de refrigeración de un río o del océano. La presión en esta parte del sistema viene determinada por la temperatura de la fuente fría. El líquido condensado pasa entonces a la caldera impulsado por una bomba, completándose así el ciclo.

La máquina alternativa y la turbina sólo difieren en la forma en que toman del vapor de agua la energía interna o la convierten en energía mecánica. En la primera, una masa de vapor de agua dentro de un cilindro se expande contra un pistón. En la segunda, el vapor de agua fluye a través de las toberas, como indica la fig. 3-14 y adquiere energía cinética en el proceso. El vapor de agua, moviéndose rápidamente, choca contra los álabes del rotor de la turbina y cede su energía cinética. El proceso es aproximadamente adiabático en ambos dispositivos, pero no es completamente reversible y, por tanto, no es isoentrópico.

Obsérvese que en cuanto se refiere al propio ciclo del vapor de agua, la secuencia de estados es la misma tanto si la fuente térmica es un hogar en el que se quema un combustible, como si es un reactor nuclear.

El *ciclo de Rankine* es un ciclo reversible que se aproxima más que el ciclo de Carnot a la secuencia de estados verificada por el líquido y el vapor, en una máquina alternativa de vapor o en una turbina. Consideremos primero un ciclo en el cual el vapor de agua no está recalentado. Partiendo del punto *b* de la fig. 8-9(c), que corresponde a la caldera de la fig. 8-10, el líquido saturado se convierte reversiblemente en vapor saturado a temperatura T_2 y presión P_2 (punto *c*). El vapor se expande entonces reversible y adiabáticamente hasta la presión P_1 y temperatura T_1 (punto *f*). Esta etapa corresponde al paso del vapor de agua a través de la máquina o turbina. La mezcla de vapor y de líquido se condensa ahora completamente a la temperatura T_1, correspondiendo al proceso en el condensador de la fig. 8-10 (punto *h*). El líquido es finalmente comprimido reversible y adiabáticamente a la presión de la caldera P_2 (punto *a*). Esta operación la realiza la bomba de la fig. 8-10. Como hemos visto, la temperatura de un líquido aumenta muy poco en una compresión adiabática, de modo que es necesario entregarle calor al líquido comprimido; transformación *ab* en la fig. 8-9(c) para elevar su temperatura hasta T_2. En la fig. 8-10 este calentamiento tiene lugar después que el líquido se ha inyectado dentro de la caldera. En cambio, para que el ciclo pueda ser *reversible*, el calor debiera ser suministrado por una serie de fuentes térmicas que comprendan temperaturas desde la correspondiente al punto *a* (ligeramente mayor que T_1) hasta T_2. La temperatura media a la cual se le entrega calor es, por lo tanto, menor que T_2, de modo que el ciclo de Rankine, aunque reversible, tiene un rendimiento menor que el de Carnot, que toma calor únicamente a la temperatura T_2.

El rendimiento del ciclo de Rankine puede determinarse directamente del diagrama de Mollier, fig. 8-9(c), por el mismo método empleado para el ciclo

de Carnot. El calor q_2 se suministra a lo largo de la trayectoria *a-b-c* y el calor q_1 se cede a lo largo de la trayectoria *f-h*. Aunque el proceso *a-b-c* no es isotérmico, sino isobárico [véase fig. 8-9(a)] y el calor q_2 suministrado es igual a la diferencia de entalpía $h_c - h_a$. El calor q_1 cedido es $h_f - h_h$ y el trabajo neto w igual a la diferencia entre q_2 y q_1. El rendimiento es, por tanto,

$$\eta = \frac{w}{q_2} = \frac{h_c - h_a - h_f + h_h}{h_c - h_a}. \tag{8-79}$$

Observamos que, aunque el rendimiento, cuando se expresa como diferencia de entalpías, es el mismo que en el ciclo de Carnot (excepto diferencias en las indicaciones de los diagramas), la ecuación (8-79) *no* se reduce a $(T_2 - T_1)/T_2$. Como indicamos anteriormente, el rendimiento de un ciclo de Rankine es menor que el de un ciclo de Carnot que opera entre las temperaturas T_2 y T_1.

Como se señaló en la sección 5-8, al tratar el tema general de entropía e irreversibilidad, las transformaciones irreversibles en una máquina térmica, producen disminución del rendimiento. Podemos ver ahora cómo la irreversibilidad afecta al rendimiento de un ciclo de Rankine. Si la expansión del vapor de agua en una máquina alternativa o turbina es *reversible* y adiabática, será también isoentrópica y el proceso *c-f* de la fig. 8-9(b) es una línea vertical de entropía constante. Si la expansión es *irreversible*, la entropía crece y al final de la expansión el estado del sistema viene representado por un punto a la derecha del punto *f*. La disminución de entalpía en el proceso, según la fig. 8-9(c), es, por tanto, menor en la expansión irreversible que en la reversible. Apliquemos ahora la ecuación de energía del flujo estacionario a una turbina. Los niveles de entrada y salida pueden considerarse iguales, así como las velocidades de entrada y salida y el proceso es prácticamente adiabático, aunque no isoentrópico. El trabajo al eje es, por tanto, igual a la diferencia de entalpía entre la entrada y la salida y el rendimiento del ciclo irreversible es menor que el del reversible, ya que la turbina realiza menos trabajo mecánico para la misma absorción de calor.

Prácticamente, en todos los ciclos de vapor de agua, el vapor se recalienta a una temperatura T_3 mayor que la del vapor saturado T_2 antes de expandirse adiabáticamente (véase fig. 8-10). El ciclo de Rankine correspondiente está entonces representado por el proceso *b-c-d-e-h-a-b* de la fig. 8-9(c). La etapa de recalentamiento está representada por el segmento *c-d* de esta figura. Hay dos razones para efectuar el recalentamiento. Una es que la temperatura media a la cual se absorbe calor aumenta por encima de la temperatura de vaporización con el consiguiente aumento de rendimiento. La otra, que en realidad es de mayor importancia, puede deducirse de la observación de la fig. 8-9(c). Si la expansión adiabática parte del estado de vapor saturado, punto *c*, el estado del vapor al final de la expansión está representado por

el punto f. Si la expansión parte del punto d, el estado del vapor al final de la expansión corresponde al punto e. El «contenido de humedad» del vapor de agua, es decir, la proporción relativa de la fase *líquida*, es mayor en el punto f que en el punto e. Si el contenido de humedad es demasiado grande, el desgaste mecánico sobre los álabes de la turbina resulta excesivo. Por tanto, el recalentamiento debe realizarse a una temperatura suficientemente elevada para mantener el contenido de humedad dentro de márgenes de seguridad.

En la fig. 8-9(c) el calor q_2 se absorbe a lo largo de la trayectoria a-b-c-d, y como ésta es isobárica, tenemos $q_2 = h_d - h_a$. Puesto que $q_1 = h_e - h_h$, el rendimiento es

$$\eta = \frac{w}{q_2} = \frac{h_d - h_a - h_e + h_h}{h_d - h_a}. \tag{8-80}$$

PROBLEMAS

8-1 Un volumen V se halla dividido en dos partes por un tabique diatérmico sin rozamiento. Existen n_A moles de un gas ideal A a un lado del tabique y n_B moles de un gas ideal B al otro lado. (a) Calcular la variación de entropía del sistema que tiene lugar cuando se quita el tabique. (b) Cuando las propiedades del gas A se aproximan a las del gas B, la entropía de la mezcla parece permanecer invariable. Con todo, sabemos que si el gas A y el gas B son idénticos no puede haber variación de entropía cuando se quita el tabique. Esta es la paradoja de Gibbs. ¿Sabría explicarla?

8-2 Un recinto de volumen V se halla dividido mediante dos tabiques en tres partes que contienen un kilomol de gas helio, dos kilomoles de gas neon y tres kilomoles de gas argon, respectivamente. La temperatura de cada gas es inicialmente 300 K y la presión de 2 atm. Se quitan los tabiques y los gases se difunden entre sí. Calcular: (a) la fracción molar y (b) la presión parcial de cada gas en la mezcla. (c) Calcular la variación de la función de Gibbs y (d) la entropía del sistema en el proceso de mezcla.

8-3 Para un sistema abierto de dos componentes $dU = T\,dS - P\,dV + \mu_1\,dn_1 + \mu_2\,dn_2$ (a) deducir una expresión semejante para dG y (b), de ella, las relaciones de Maxwell de este sistema.

8-4 (a) Demostrar que

$$-S\,dT + V\,dP - \sum_i n_i\,d\mu_i = 0. \tag{8-81}$$

Ésta es la ecuación de Gibbs-Duhem*. (b) En un sistema de dos componentes utilizar la ecuación de Gibbs-Duhem para demostrar que

$$x\left(\frac{\partial \mu_a}{\partial x}\right)_{T,P} + (1 - x)\left(\frac{\partial \mu_b}{\partial x}\right)_{T,P} = 0, \tag{8-82}$$

* Pierre M. M. Duhem, físico francés (1861-1916).

en donde $x = n_a/(n_a + n_b)$. Esta ecuación expresa la variación del potencial químico con la composición. [*Sugerencia:* Expresar μ en función de P, T y x y observar que $(\partial \mu_a/\partial P)_{T,x} = v_a$, etc.]

8-5 Consideremos una mezcla de alcohol y agua en equilibrio con sus vapores. (a) Determinar el número de grados de libertad para el sistema y el estado en que se encuentran. (b) Demostrar que para cada componente

$$-s_i''\,dT + v_i''\,dP + \left(\frac{\partial \mu_i''}{\partial x''}\right)_{T,P} dx'' = -s_i'''\,dT + v_i'''\,dP + \left(\frac{\partial \mu_i'''}{\partial x'''}\right)_{T,P} dx''',$$

en donde x'' es la fracción molar de uno de los componentes en el líquido y x''' la fracción molar del mismo componente en la fase vapor. (c) Utilizando la ecuación de la parte (b) y la ecuación (8-82) demostrar que

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{x''} = \frac{x'''(s_a''' - s_a'') + (1 - x''')(s_b''' - s_b'')}{x'''(v_a''' - v_a'') + (1 - x''')(v_b''' - v_b'')},$$

en donde x'' se mantiene artificialmente constante.

8-6 El sentido en que tiene lugar una reacción química depende del valor de la constante de equilibrio termodinámico K que puede definirse por

$$\Delta G_T(\text{reacción}) = \Delta G_T^0(\text{reacción}) + RT \ln K_P,$$

en donde ΔG_T es la variación de la función de Gibbs para la reacción y que debe ser igual a cero en el equilibrio y ΔG_T^0 es la variación de la función de Gibbs para la reacción que tiene lugar a una atmósfera y a temperatura constante. (a) Para la reacción de los gases ideales

$$n_A A + n_B B \rightleftarrows n_C C + n_D D,$$

en donde $n_A A$ significa n_A moles de A, etc., demostrar que

$$K_P = \frac{(p_C^{n_C} \times p_D^{n_D})}{(p_A^{n_A} \times p_B^{n_B})},$$

en donde p_A es la presión parcial de A en la mezcla, etc. (b) Demostrar que en la reacción $\frac{1}{2}N_2 + \frac{3}{2}H_2 \rightleftarrows NH_3$ se cumple que $K = 0{,}0128$ si la presión total es 50 atm y la fracción molar del NH_3 es 0,151 de la mezcla de equilibrio. (c) ¿Cómo varía K_P con la presión y la temperatura?

8-7 Para preparar bicarbonato sódico ($NaHCO_3$) se satura una solución acuosa concentrada de Na_2CO_3 con CO_2. La reacción viene dada por

$$2Na^+ + CO_3^{=} + H_2O + CO_2 \rightleftarrows 2NaHCO_3.$$

Los iones Na^+, $CO_3^=$, el H_2O, el CO_2 y el $NaHCO_3$ están presentes en cantidades arbitrarias, considerando que todos los iones Na^+ y $CO_3^=$ proceden del Na_2CO_3. Determinar el número de grados de libertad de este sistema.

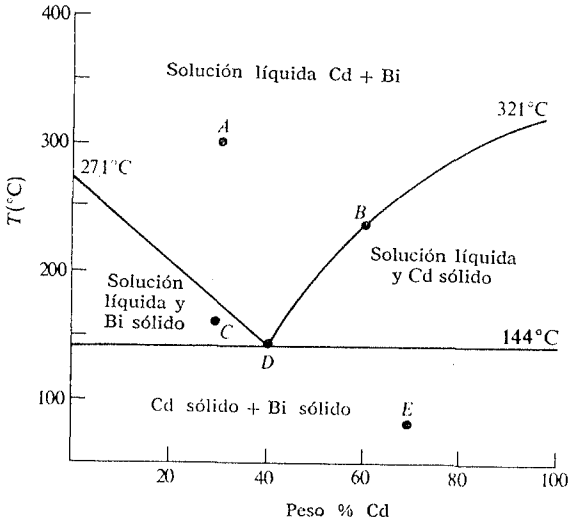


Figura 8-11

8-8 Un diagrama de fases es un diagrama temperatura-composición para un sistema de dos componentes en distintas fases. En la fig. 8-11 se indica un diagrama de fases idealizado para el sistema cadmio-bismuto, para $P = 1$ atm. (a) Determinar el número de grados de libertad del sistema en los puntos marcados con letras y especificar su estado. (b) Dibujar una curva de temperatura en función del tiempo de enfriamiento del sistema con un 80 por ciento en peso de Cd desde 350°C hasta la temperatura ambiente. (c) El punto de congelación de un solvente disminuye añadiéndole soluto de acuerdo con la relación $\Delta T_f = km$, en donde k es la constante crioscópica y m el número de kilomoles de soluto por kilogramo de solvente. Calcular la constante crioscópica del bismuto.

8-9 (a) Demostrar que para un líquido que contiene un soluto no volátil en equilibrio con su vapor a una temperatura determinada T y presión P

$$g''' = \mu'' = g'' + RT \ln (1 - x)$$

en donde x es la fracción molar del soluto. Se admite que el soluto y el solvente se mezclan como gases ideales. (b) Demostrar que para una sustancia pura a presión constante

$$d\left(\frac{g}{T}\right) = h\, d\left(\frac{1}{T}\right).$$

(c) Utilizar la parte (b) para demostrar que en el caso de un pequeño cambio en x a presión constante la parte (a) se reduce a

$$(h''' - h'')\, d\left(\frac{1}{T}\right) = R\, d \ln (1 - x).$$

(d) En el límite de x pequeño

$$dT = \frac{RT^2}{l_{23}}\, dx,$$

en donde l_{23} es el calor latente de vaporización. Esto demuestra que la temperatura de ebullición se eleva, si se añade un soluto al líquido. (e) Indicar cómo puede utilizarse el resultado de la parte (d) para determinar los pesos moleculares de solutos.

8-10 (a) La presión de vapor del agua a 20°C cuando la presión total es igual a la presión de vapor, es 17,5 Tor. Determinar el cambio de presión de vapor que se experimenta cuando el agua se encuentra a la presión atmosférica. Despreciar cualquier efecto del aire disuelto. (b) Determinar la presión requerida para incrementar la presión del vapor de agua en 1 Tor.

8-11 Si se incrementa la presión total de un sólido en equilibrio con su vapor, demostrar que la presión de vapor del sólido crece.

8-12 La ecuación de estado de una película superficial puede expresarse en la forma $\sigma = \sigma_0(1 - T/T_c)^n$, en donde $n = 1{,}22$ y σ_0 es una constante. (a) Suponer que esta ecuación es válida para el agua y utilizar los datos de la fig. 8-2 para determinar σ_0. (b) Determinar los valores de λ, c_A y s para $T = 373$ K. (c) Calcular la variación de temperatura que tiene lugar cuando la superficie de la película se incrementa adiabáticamente de 0 a 2×10^{-3} m².

8-13 Supongamos una película jabonosa que realiza un ciclo de Carnot consistente en un incremento isotérmico de área a temperatura T, un incremento infinitesimal adiabático de área, en el cual la temperatura disminuye a $T - dT$ y vuelta al estado inicial por disminución infinitesimal isotérmica y adiabática del área, como se indica en la fig. 8-12. (a) Calcular el trabajo realizado por la película durante el ciclo. (b) Calcular el calor absorbido por la película en el ciclo. (c) Deducir la

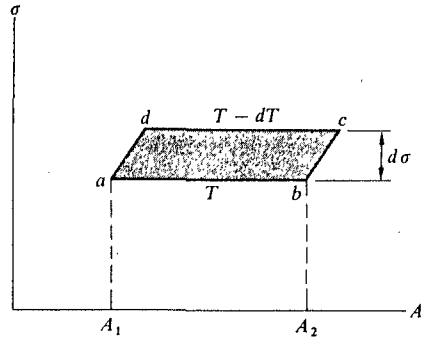


Figura 8-12

ecuación (8-36) considerando el rendimiento del ciclo. (d) Representar el ciclo en un diagrama *T-S*.

8-14 Suponer que por debajo de una temperatura crítica T_c, la función de Helmholtz de una película tiene que expresarse por

$$F = AB\left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^n$$

en donde B, T_c y n son constantes que dependen de la película y A es el área de la misma. (a) ¿Qué información experimental determinará los valores B, T_c y n? (b) ¿Se tiene información suficiente para especificar todas las propiedades de la película? (c) ¿Es razonable la especificación en cuanto a lo que de ella se deduce?

8-15 Consideremos una cinta de caucho como sistema undimensional. (a) Deducir una expresión para la diferencia entre el calor específico a tensión constante $c_{\mathscr{F}}$ y el correspondiente a longitud constante c_l. (b) Determinar $c_{\mathscr{F}}/c_l$. (c) Cuando una cinta de caucho a tensión constante se calienta, se produce un *acortamiento*. Usar este hecho para demostrar que si la tensión de un banda de caucho se afloja adiabáticamente, su temperatura disminuye. (Esto puede comprobarse experimentalmente poniendo en contacto con los labios una cinta de caucho que inicialmente está tensa y luego se afloja; la variación de temperatura se aprecia sensiblemente.)

8-16 Demostrar que la presión P_i interior de una burbuja de radio r en un líquido que está bajo la presión externa P_e viene dada por $P_i - P_e = 2\sigma/r$.

8-17 La dependencia de la fem $\mathscr{E}$ con la temperatura de una pila reversible viene dada por la expresión $\mathscr{E} = 3{,}2 + 0{,}007t$, en donde t es la temperatura Celsius de la pila. Esta pila descarga 200 mA durante 30 s cuando $t = 27°C$. Calcular: (a) la variación de entropía, (b) el calor absorbido, (c) el trabajo realizado, (d) la variación de energía interna de la pila durante el proceso.

8-18 Demostrar que cuando a través de una pila voltaica de fem $\mathscr{E}$ a temperatura y presión constantes pasa reversiblemente una carga ΔZ se verifica: (a) $\Delta G = \mathscr{E}\,\Delta Z$, y (b) $\Delta H = \Delta Z\; d(\mathscr{E}/T)/d(1/T)$. (c) Calcular ΔG y ΔH para la pila que experimenta el proceso descrito en el problema anterior y comparar los resultados con las respuestas a las partes (b) y (d) de aquel problema.

8-19 Calcular el trabajo total realizado en la electrólisis de agua acidulada para producir 1 kilomol de H_2 y 1/2 kilomol de O_2 a 1 atm y 300 K. La fem utilizada es 1,2 V. Suponer que los gases son ideales.

8-20 Supongamos que la energía radiante de un cilindro verifica un ciclo de Carnot, semejante al de la fig. 8-12, consistente en una expansión isotérmica a la temperatura T, una expansión adiabática infinitesimal en la cual la temperatura desciende a $T - dT$ y vuelta al estado original por compresión isotérmica seguida de compresión adiabática infinitesimal. Suponer $P = \mathbf{u}/3$, en donde $\mathbf{u}$ es función exclusiva de T. (a) Representar el ciclo en el plano *P-V*. (b) Calcular el trabajo realizado por el sistema durante el ciclo. (c) Calcular la cantidad de calor que fluye al sistema durante el ciclo. (d) Demostrar que $\mathbf{u}$ es proporcional a T^4 considerando el rendimiento del ciclo.

8-21 Demostrar que el calor adicionado durante una expansión isotérmica de la radiación del cuerpo negro es cuatro veces mayor que el correspondiente al calor

adicionado durante la expansión de un gas ideal de fotones que cumple la misma ecuación de estado. El factor cuatro es debido a que el número de fotones no se conserva, sino que crece proporcionalmente al volumen durante una expansión isotérmica.

8-22 Las paredes de un recinto aislado vacío están en equilibrio con la energía radiante de su interior. El volumen del recinto se modifica súbitamente de 100 a 50 cm^3. Si la temperatura inicial de las paredes es 300 K, calcular: (a) la temperatura final de las paredes, (b) la presión inicial y final ejercida sobre las paredes por la energía radiante y (c) la variación de entropía de la energía radiante.

8-23 Demostrar que la energía interna U de una sustancia paramagnética ideal es función exclusiva de la temperatura.

8-24 En un cierto intervalo de temperaturas T e intensidad magnética $\mathscr{H}$ la función F^* de una sustancia magnética viene dada por

$$F^* = -aT - \frac{b\mathscr{H}^2}{2T},$$

en donde a y b son constantes. (a) Obtener la ecuación de estado y representar la magnetización en función de la temperatura a intensidad magnética constante. (b) Si la intensidad magnética crece adiabáticamente, decir si la temperatura de la sustancia aumentará o disminuirá.

8-25 El refrigerador de un experimento de desmagnetización adiabática está formado por 40 g de alumbre de potasio y cromo $[CrK(SO_4)_2 \cdot 12H_2O]$ que posee las siguientes propiedades: peso molecular, 499,4 g mol^{-1}; densidad, 1,83 g cm^{-3}; constante de Curie por gramo, $3{,}73 \times 10^{-3}$ K g^{-1}; calor específico de red, $4{,}95 \times 10^{-4}\ RT^3$. (a) Admitiendo que la sal cumple la ley de Curie, calcular el flujo calorífico durante un proceso de magnetización isotérmica a 0,5 K y 10^4 Oe utilizando un refrigerador de He^3 y un imán superconductor. (b) Calcular la variación de E_p, E, l y F^* durante el proceso de la parte (a). (c) Cuando se anula la intensidad magnética aplicada, la desmagnetización adiabática no da lugar a los 0 K por causa de los campos magnéticos locales efectivos del material. Calcular la magnitud de estos campos si la sal se desmagnetiza adiabáticamente a 0,005 K. (d) Calcular la relación existente entre $C_{\mathscr{H}}$ del sistema magnético y el calor específico de red de la sal a 0,5 K.

8-26 Demostrar que si el gráfico para $\mathscr{H} = 0$ de la fig. 8-5 corta al eje vertical en un punto situado por encima de $\mathscr{H} = \mathscr{H}_1$, se violaría el enunciado de inaccesibilidad del tercer principio.

8-27 Como la inducción magnética B es nula en el interior de un superconductor en una muestra cilíndrica alargada la magnetización $M/\mu_0 V$ es igual al valor negativo de la intensidad del campo magnético aplicado $\mathscr{H}$ para valores de $\mathscr{H}$ inferiores al valor crítico $\mathscr{H}_c$. Para $\mathscr{H}$ mayor que $\mathscr{H}_c$ el superconductor se convierte en un metal normal y $M = 0$. (a) Representar gráficamente la magnetización en función de la intensidad aplicada. Demostrar que en la transición del estado superconductor al estado normal, (b), el calor de transformación l viene dado por

$-T\mu_0\mathcal{H}_c(d\mathcal{H}_c/dT)$ y (c) la diferencia entre los calores específicos del metal superconductor y normal viene expresada por

$$c_s - c_n = \frac{\mu_0 T}{2}\frac{d^2(\mathcal{H}_c^2)}{dT^2}.$$

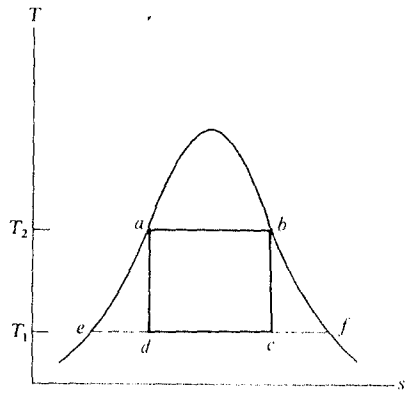


Figura 8-13

8-28 La fig. 8-13, que es semejante a la fig. 8-9(b), es un ciclo de Carnot en la región líquido-vapor. La sustancia que evoluciona es 1 kg de agua y $T_2 = 453$ K, $T_1 = 313$ K. Las tablas de vapor consignan valores de T, P, u, s y h en puntos de la curva de saturación; se transcriben a continuación en unidades MKS los correspondientes a los puntos a, b, e y f. Deseamos hacer un análisis completo del ciclo.

PUNTO	t(°C)	T(K)	P(N m^{-2})	u(J kg^{-1})	s(J kg^{-1} K^{-1})	h(J kg^{-1})
a	180	453	10×10^5	$7{,}60 \times 10^5$	2140	$7{,}82 \times 10^5$
b	180	453	10×10^5	$25{,}8 \times 10^5$	6590	$27{,}7 \times 10^5$
e	40	313	$0{,}074 \times 10^5$	$1{,}67 \times 10^5$	572	$1{,}67 \times 10^5$
f	40	313	$0{,}074 \times 10^5$	$24{,}3 \times 10^5$	8220	$25{,}6 \times 10^5$

(a) Demostrar que en el proceso a-b,

$$q_{ab} = h_b - h_a, \qquad w_{ab} = h_b - h_a - u_b + u_a.$$

(b) Demostrar que en el proceso b-c,

$$q_{bc} = 0, \qquad w_{bc} = u_b - u_c.$$

(c) Demostrar que en el proceso c-d,

$$q_{cd} = h_d - h_c, \qquad w_{cd} = h_d - h_c - u_d + u_c.$$

(d) Demostrar que en el proceso d-a,

$$q_{da} = 0, \qquad w_{da} = u_d - u_a.$$

(e) Supongamos que x_2 y x_1 representen la fracción de la masa del sistema en la fase vapor en los puntos c y d, respectivamente. Demostrar que

$$x_2 = \frac{s_b - s_e}{s_f - s_e}, \qquad x_1 = \frac{s_a - s_e}{s_f - s_e}.$$

(f) Demostrar que

$$u_c = u_e + x_2(u_f - u_e), \qquad h_c = h_e + x_2(h_f - h_e),$$
$$u_d = u_e + x_1(u_f - u_e), \qquad h_d = h_e + x_1(h_f - h_e).$$

(g) Calcular en joule el "trabajo de expansión" del ciclo a lo largo del camino a-b-c.
(h) Calcular en joule el "trabajo de compresión" a lo largo del camino c-d-a y hallar la razón del trabajo de expansión al trabajo de compresión.
(i) Calcular a partir de (g) y (h) el trabajo total realizado por el ciclo.
(j) Calcular a partir de (i) y (a) el rendimiento del ciclo y demostrar que es igual a $(T_2 - T_1)/T_2$.
(k) En una máquina real cualquiera hay una pérdida inevitable por rozamiento. Para estimar su efecto, suponer que en la etapa de expansión se pierde el 5 % del trabajo realizado por el sistema y que en la etapa de compresión se debe entregar un 5 % de trabajo más que el calculado en la parte (h). Calcular el trabajo total realizado por el ciclo y el rendimiento.

8-29 Una turbina de vapor realiza un ciclo de Rankine reversible. Entra vapor recalentado a una presión de 7 kg cm^{-2} y temperatura de 427°C. La presión del vapor de escape es 1 kg cm^{-2}. (a) Determinar mediante la fig. 8-8 el trabajo realizado por kilogramo de vapor. (b) Si como resultado de procesos irreversibles la entropía específica del vapor de escape es 8 373 J kg^{-1} °C^{-1} a la presión de salida de 1 kg cm^{-2}, ¿cuánto trabajo se realiza por kilogramo de vapor?

8-30 La fig. 8-14 representa un ciclo frigorífico en que la etapa de compresión adiabática, cd, se produce en la región del vapor. La etapa de expansión desde d a a es isobárica y la expansión irreversible desde a a b se produce a través de una válvula de expansión. (a) Trazar esquemáticamente el ciclo en el diagrama h-s.
(b) Demostrar que el rendimiento del ciclo es

$$c = \frac{h_c - h_a}{h_d - h_c}.$$

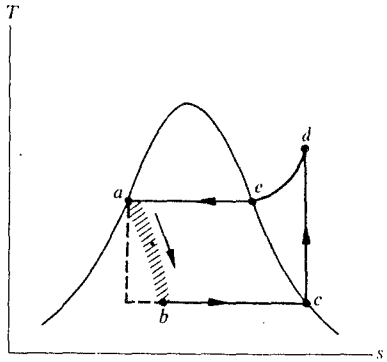


Figura 8-14

(c) En un ciclo típico empleando Freon-12 como sustancia, la entalpía específica en los puntos *d*, *c* y *a* son, respectivamente, 21×10^4, 20×10^4, 8×10^3 J kg^{-1}. La eficiencia del ciclo medido fue 2,4. Compárese con el valor que se obtiene de la ecuación anterior, la cual supone que todas las transformaciones, con excepción de la transformación *a-b*, son reversibles.

Capítulo 9

Teoría cinética

9-1 INTRODUCCIÓN
9-2 HIPÓTESIS BÁSICAS
9-3 FLUJO MOLECULAR
9-4 ECUACIÓN DE ESTADO DE UN GAS IDEAL
9-5 COLISIONES CON UNA PARED MÓVIL
9-6 PRINCIPIO DE EQUIPARTICIÓN DE LA ENERGÍA
9-7 TEORÍA CLÁSICA DE LOS CALORES ESPECÍFICOS
9-8 CALOR ESPECÍFICO DE UN SÓLIDO

9-1 INTRODUCCIÓN

La termodinámica se ocupa de las conclusiones que se obtienen a partir de ciertas leyes experimentales y de la aplicación de estas conclusiones a las relaciones entre propiedades de las sustancias, tales como calores específicos, coeficientes de dilatación, compresibilidades, etc. No formula hipótesis acerca de la constitución de la materia y es una ciencia puramente empírica.

En tanto los principios de la termodinámica pueden predecir muchas relaciones entre las propiedades de la materia, tales como diferencia entre los calores específicos c_P y c_v o la variación de estas cantidades con la presión, no es posible deducir sólo por consideraciones termodinámicas el valor absoluto de los calores específicos o la ecuación de estado de una sustancia.

Podemos salvar las limitaciones de la termodinámica pura solamente haciendo hipótesis acerca de la estructura de la materia y la más provechosa de tales hipótesis, así como una de las más viejas, es la que supone que la materia no es continua en su estructura, sino que está compuesta por partículas llamadas moléculas. En particular, la teoría molecular de los gases se ha desarrollado completamente, porque los problemas que debe resolver son mucho más simples que los que se presentan estudiando líquidos o sólidos.

Las propiedades macroscópicas de la materia pueden predecirse, a partir de la teoría molecular, mediante dos caminos diferentes, aunque relacionados. El primero, llamado teoría *cinética* o *dinámica*, aplica las leyes de la mecánica (imaginariamente) a cada una de las moléculas de un sistema y de estas leyes deduce, por ejemplo, expresiones de la presión, energía interna y calores específicos del gas. El otro camino es el de la *termodinámica estadística*, que es algo más general, ignora las características de las moléculas individuales y aplica consideraciones de *probabilidad* al enorme número de moléculas que constituyen cualquier porción de materia. Veremos luego que el concepto de entropía y el principio del aumento de entropía tienen una elegante y simple interpretación desde el punto de vista de la termodinámica estadística.

En un principio, la teoría cinética y la termodinámica estadística se desarrollaron formulando la hipótesis de que las leyes de la mecánica, deducidas del comportamiento macroscópico de la materia, eran aplicables, sin modificación, a partículas, como moléculas y electrones. A medida que la ciencia progresó, resultó evidente que en algunos aspectos esta hipótesis no era correcta, es decir, que las conclusiones obtenidas a partir de éstas por razonamientos lógicos, no estaban de acuerdo con los hechos experimentales. El hecho de que los sistemas en pequeña escala no obedezcan las mismas leyes que los sistemas macroscópicos condujo al desarrollo de la teoría y mecánica cuántica y la termodinámica estadística está estrechamente vinculada con las ideas cuánticas.

En este capítulo y el siguiente se tratarán los aspectos cinéticos de la teoría molecular y en los posteriores la termodinámica estadística. Durante el desarrollo haremos frecuentes referencias a conceptos y fórmulas que ya se han visto en los capítulos precedentes de termodinámica y veremos cómo pueden profundizarse muchos conceptos con ayuda de la teoría molecular.

9-2 HIPÓTESIS BÁSICAS

En termodinámica, la ecuación de estado de un sistema expresa la relación entre sus propiedades macroscópicas conmensurables. La ecuación de estado más simple es la de un gas ideal y, aunque la teoría cinética no está limitada ni en concepto, ni en aplicación a los gases ideales, comenzaremos por demostrar que la ecuación de estado de un gas ideal puede deducirse sobre la base de un modelo molecular con las siguientes hipótesis:

1. Todo volumen macroscópico de gas está constituido por un gran número de moléculas. Esta hipótesis está justificada por numerosos hechos experimentales. El número de Avogadro* N_A (número de moléculas en un kilogramo mol) es $6{,}03 \times 10^{26}$. Los métodos experimentales para obtener este número se expondrán en capítulos posteriores. En condiciones normales, 1 kilomol de un gas ideal ocupa 22,4 m^3. Por lo tanto, en condiciones normales hay aproximadamente 3×10^{25} moléculas en un metro cúbico, 3×10^{19} en un centímetro cúbico y 3×10^{16} en un milímetro cúbico.
2. Las moléculas se encuentran separadas por distancias grandes, comparadas con sus propias dimensiones y están en estado de continuo movimiento. El diámetro de una molécula, considerada esférica, es alrededor de 2 ó 3×10^{-10} m. Si imaginamos un volumen molar en condiciones normales descompuesto en celdas cúbicas que contienen una molécula cada una, el volumen de cada celda es aproximadamente 30×10^{-27} m^3. La longitud de la arista de una celda es alrededor de 3×10^{-9} m, lo que significa que la distancia entre moléculas es de este orden de magnitud, alrededor de diez veces el diámetro molecular.
3. Las moléculas no ejercen fuerzas entre sí, excepto cuando chocan. Por lo tanto, entre los choques con otras moléculas o con las paredes del recipiente y en ausencia de fuerzas externas, se mueven en línea recta.
4. Los choques de moléculas entre sí y con las paredes son perfectamente elásticos. Las paredes de un recipiente pueden considerarse perfectamente lisas y, por lo tanto, no hay cambio en la velocidad tangencial en un choque contra las paredes.
5. En ausencia de fuerzas externas, las moléculas están distribuidas uniformemente por todo el recipiente. Si N representa el número total de molé-

* Conde Amadeo Avogadro, físico italiano (1776-1856).

culas en un recipiente de volumen V, el número medio de moléculas por unidad de volumen, $\mathbf{n}$, es

$$\mathbf{n} = N/V.$$

La hipótesis de la distribución uniforme implica que en cualquier elemento de volumen ΔV, el número de moléculas ΔN es

$$\Delta N = \mathbf{n}\Delta V.$$

Evidentemente, la ecuación anterior no es cierta si ΔV es demasiado pequeño, puesto que el número de moléculas N, aunque grande, es finito y podemos imaginar un elemento de volumen finito tan pequeño que no contenga moléculas, en contradicción con la ecuación anterior. Sin embargo, es posible dividir un recipiente en elementos de volumen suficientemente grandes como para que el número de moléculas por unidad de volumen dentro de ellos no difiera apreciablemente del valor medio, y al mismo tiempo suficientemente pequeño comparado con las dimensiones de los aparatos físicos, de modo que puedan ser tratados como infinitesimales en el sentido matemático y se les puedan aplicar los métodos del cálculo infinitesimal. Por ejemplo, un cubo de 1/1000 mm de arista es ciertamente pequeño comparado con el volumen de la mayor parte de los aparatos de laboratorio y, sin embargo, en condiciones normales contiene aproximadamente 30 millones de moléculas.

6. Se supone que todas las *direcciones* de las velocidades moleculares son igualmente probables. Para expresar esta hipótesis en forma analítica, supongamos unido a cada molécula un vector que represente la magnitud (módulo) y sentido de su velocidad. Llevemos todos estos vectores a un origen común y construyamos una esfera de radio arbitrario r con centro en este origen. Los vectores velocidad, prolongados si fuera necesario, cortan a la superficie esférica en tantos puntos como moléculas hay y la hipótesis de distribución uniforme de direcciones significa que los puntos están uniformemente distribuidos sobre la superficie de la esfera. El valor medio del número de estos puntos por unidad de superficie es

$$\frac{N}{4\pi r^2},$$

y el número en cualquier elemento de superficie ΔA es

$$\Delta N = \frac{N}{4\pi r^2}\,\Delta A,$$

cualquiera que sea la situación del elemento. Como en el párrafo anterior, la superficie debe ser lo suficientemente grande (es decir, debe incluir un intervalo de direcciones suficientemente grande) como para que la densidad superficial de sus puntos no difiera apreciablemente del valor medio. Debido al gran número de moléculas, el intervalo de direcciones puede hacerse muy pequeño y aun así continúa con un gran número de puntos.

Avancemos un paso más en la descripción de las direcciones de velocidades. Cualquier dirección arbitraria en el espacio puede especificarse referida a un sistema de coordenadas polares por los ángulos θ y ϕ como en la fig. 9-1. El área ΔA de un elemento pequeño situado sobre la superficie de una esfera de radio r, es muy aproximadamente

$$\Delta A = (r\,\mathrm{sen}\,\theta\,\Delta\theta)(r\,\Delta\phi) = r^2\,\mathrm{sen}\,\theta\,\Delta\theta\,\Delta\phi.$$

El número de puntos contenidos en esta superficie, es decir, el número de moléculas $\Delta N_{\theta\phi}$ que tienen velocidades comprendidas entre las direcciones θ y $\theta + \Delta\theta$, ϕ y $\phi + \Delta\phi$, es

$$\Delta N_{\theta\phi} = \frac{N}{4\pi r^2}\,r^2\,\mathrm{sen}\,\theta\,\Delta\theta\,\Delta\phi = \frac{N}{4\pi}\,\mathrm{sen}\,\theta\,\Delta\theta\,\Delta\phi.$$

Cuando los dos miembros de esta ecuación se dividen por el volumen V, se obtiene

$$\Delta\mathbf{n}_{\theta\phi} = \frac{\mathbf{n}}{4\pi}\,\mathrm{sen}\,\theta\,\Delta\theta\,\Delta\phi, \tag{9–1}$$

en la cual, $\Delta\mathbf{n}_{\theta\phi}$ es el número de moléculas por unidad de volumen con velocidades que tienen sus direcciones comprendidas entre θ y $\theta + \Delta\theta$ y ϕ y $\phi + \Delta\phi$.

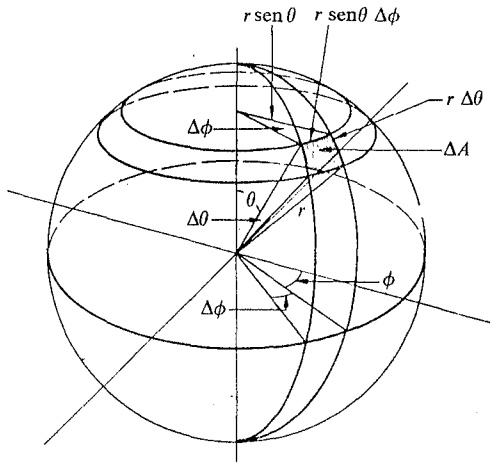


Fig. 9-1 Coordenadas polares.

Consideremos, finalmente, los *módulos* de las velocidades moleculares. Para ser breves llamaremos *velocidad* al módulo del vector velocidad. Es claro que no todas las moléculas tiene la misma velocidad, aunque a menudo se hace esta hipótesis en las exposiciones elementales. Aun si inicialmente ocurriera esto, los choques intermoleculares rápidamente producirían diferencias de velocidad. Mostraremos en la sección 12-2 cómo se calcula el número de las que tienen su velocidad en cualquier intervalo determinado, pero por ahora supondremos únicamente que la velocidad puede tener un valor cualquiera comprendido entre cero e infinito* y representaremos por ΔN_v el número de moléculas con velocidades comprendidas entre v y $v + \Delta v$. Geométricamente, este número es igual al número de vectores velocidad que *terminan* en una delgada capa de la fig. 9-1, comprendida entre las esferas de radios $r_1 = v$ y $r_2 = v + \Delta v$. A causa de los choques, la velocidad de una molécula cualquiera cambia continuamente, pero supondremos que en estado de equilibrio el *número* de moléculas con velocidades en un intervalo determinado cualquiera permanece constante.

9-3 FLUJO MOLECULAR

Debido al movimiento aleatorio continuo de las moléculas de un gas, éstas llegan continuamente a cualquier porción de las paredes del recinto, así como a los dos lados de cualquier superficie que imaginemos *dentro* del gas. Sea ΔN el número total de moléculas procedentes de todas las direcciones y con todas las velocidades que inciden sobre un lado de un elemento de superficie ΔA durante un intervalo de tiempo Δt. El *flujo molecular* Φ en la superficie se define mediante el número total de moléculas que llegan a la superficie por unidad de área y por unidad de tiempo. Así,

$$\Phi = \frac{\Delta N}{\Delta A\, \Delta t}. \tag{9-2}$$

Si se trata de una superficie imaginaria *dentro* del gas, todas las moléculas que inciden sobre la misma, procedentes de ambos lados, la cruzarán y si no existe movimiento neto del gas como conjunto, los flujos moleculares a ambos lados de la superficie son iguales y de sentidos opuestos.

Si la superficie pertenece a la pared del recinto, las moléculas que inciden sobre la misma no la cruzan, sino que rebotan. Por tanto, en dicha superficie

* Sería mejor decir entre cero y la velocidad de la luz. Sin embargo, como veremos más adelante, el número de moléculas con velocidades superiores a una pequeña fracción de la velocidad de la luz es tan escaso en los gases ordinarios que por simplicidad matemática podemos hacer la hipótesis anterior.

también hay dos flujos moleculares: uno formado por moléculas que llegan a la superficie y otro formado por moléculas que rebotan en la misma.

En la fig. 9-2 el área sombreada ΔA representa un pequeño elemento de superficie situado en el interior del gas o en una pared. Tracemos la normal al elemento y un plano de referencia que contenga a la normal. Preguntemos primero, ¿cuántas moléculas alcanzan la superficie durante el tiempo Δt, moviéndose en una dirección θ, ϕ, con velocidad v? A este tipo de choque le llamaremos choque $\theta\phi v$. (Para abreviar el lenguaje, pues así queremos indicar que la dirección del vector velocidad está comprendida entre θ y $\theta + \Delta\theta$, ϕ y $\phi + \Delta\phi$ y su velocidad entre v y $v + \Delta v$.)

Construyamos el cilindro oblicuo que se indica en la fig. 9-2 con el eje en la dirección θ, ϕ y longitud $v\ \Delta t$, exactamente igual a la distancia que recorre una molécula de velocidad v en el tiempo Δt. Entonces, el número de moléculas $\theta\phi v$ que llegan a ΔA en el tiempo Δt será, pues, igual al número de moléculas $\theta\phi v$ en este cilindro. Al decir moléculas $\theta\phi v$ queremos indicar moléculas que tienen velocidad v y se mueven en la dirección $\theta\phi$.

Para demostrar que lo anterior es cierto, veremos primero que todas las moléculas $\theta\phi v$ en el cilindro pueden alcanzar la superficie en el tiempo Δt. (Ignoramos toda colisión que pueda tener lugar con otras moléculas en el camino hacia la superficie, lo cual equivale a considerar las moléculas como

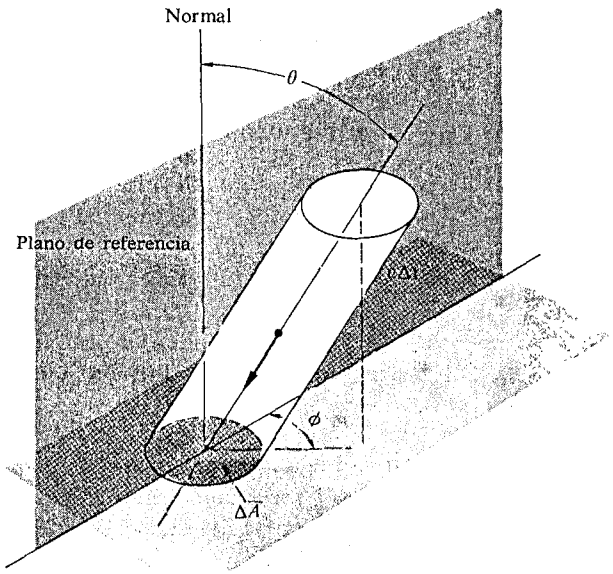


Fig. 9-2 Sólo las moléculas $\theta\phi v$ del cilindro alcanzarán el área ΔA en el tiempo Δt.

puntos geométricos. En la sección 10-3 veremos cómo se pueden tener en cuenta tales colisiones.) Existen, naturalmente, otros muchos tipos de moléculas en el cilindro. Algunas de esas otras moléculas del cilindro chocan con el elemento ΔA en el tiempo Δt y otras no. Estas últimas o no se mueven hacia ΔA (es decir, no son moléculas $\theta\phi$) o no se mueven suficientemente deprisa para alcanzarlo en el tiempo Δt (es decir, se mueven con velocidad inferior a v). Las moléculas del cilindro que chocan con la superficie son necesariamente moléculas $\theta\phi$, pero a menos que tengan la velocidad v no son moléculas $\theta\phi v$.

Muchas otras moléculas fuera del cilindro chocarán contra el elemento en el tiempo Δt. Algunas de éstas tienen velocidad v, pero evidentemente no son moléculas $\theta\phi$, puesto que vienen de otras direcciones. Por lo tanto, *todas* las moléculas $\theta\phi v$ del cilindro y *únicamente* estas moléculas alcanzarán la superficie en el tiempo Δt, recorriendo la dirección $\theta\phi$ con velocidad v.

Sea $\Delta\mathbf{n}_v$ la densidad numérica de moléculas con velocidades comprendidas entre v y $v + \Delta v$. Según la ecuación (9-1), la densidad numérica de moléculas $\theta\phi v$ es

$$\Delta\mathbf{n}_{\theta\phi v} = \frac{1}{4\pi}\Delta\mathbf{n}_v \operatorname{sen}\theta\,\Delta\theta\,\Delta\phi. \tag{9-3}$$

El volumen del cilindro oblicuo de la fig. 9-2 es

$$\Delta V = (\Delta A\cos\theta)(v\,\Delta t).$$

El número de moléculas $\theta\phi v$ en el cilindro es, por tanto,

$$\Delta N_{\theta\phi v} = \frac{1}{4\pi} v\,\Delta\mathbf{n}_v \operatorname{sen}\theta\cos\theta\,\Delta\theta\,\Delta\phi\,\Delta A\,\Delta t,$$

y el flujo $\Delta\Phi_{\theta\phi v}$ de moléculas $\theta\phi v$ es

$$\Delta\Phi_{\theta\phi v} = \frac{\Delta N_{\theta\phi v}}{\Delta A\,\Delta t} = \frac{1}{4\pi} v\,\Delta\mathbf{n}_v \operatorname{sen}\theta\cos\theta\,\Delta\theta\,\Delta\phi. \tag{9-4}$$

El flujo $\Delta\Phi_{\theta v}$ de moléculas que llegan bajo un ángulo θ con velocidad v, pero incluyendo todos los ángulos ϕ, se determina reemplazando $\Delta\phi$ por $d\phi$ e integrando para todos los valores de ϕ desde 0 a 2π. El resultado es

$$\Delta\Phi_{\theta v} = \frac{1}{2} v\,\Delta\mathbf{n}_v \operatorname{sen}\theta\cos\theta\,\Delta\theta. \tag{9-5}$$

El flujo $\Delta\Phi_\theta$ de moléculas que llegan bajo un ángulo θ, incluyendo todos los ángulos ϕ y todas las velocidades v, se determina sumando la expresión de $\Delta\Phi_{\theta v}$ para todos los valores de v. Así,

$$\Delta\Phi_\theta = \frac{1}{2}\operatorname{sen}\theta\cos\theta\,\Delta\theta\sum v\,\Delta\mathbf{n}_v. \tag{9-6}$$

El flujo $\Delta\Phi_v$ de moléculas con velocidad v, incluyendo todos los ángulos θ y ϕ, se determina reemplazando $\Delta\theta$ por $d\theta$ en la ecuación (9-5) e integrando para todos los valores de θ desde cero a $\pi/2$. Así, resulta

$$\Delta\Phi_v = \frac{1}{4} v\,\Delta\mathbf{n}_v. \tag{9-7}$$

Finalmente, el flujo total Φ, incluyendo todas las velocidades y todos los ángulos, se obtiene sumando $\Delta\Phi_v$ para todos los valores de v, o bien, reemplazando $\Delta\theta$ por $d\theta$ en la ecuación (9-6) e integrando sobre θ desde cero a $\pi/2$. El resultado es

$$\Phi = \frac{1}{4}\sum v\,\Delta\mathbf{n}_v. \tag{9-8}$$

Expresemos este resultado en función de la *velocidad media* (*media aritmética*) $\bar{v}$. Este valor se obtiene sumando las velocidades de todas las moléculas y dividiendo por el número total de éstas. Es decir,

$$\bar{v} = \frac{\sum v}{N},$$

en donde la suma se extiende a todas las *moléculas*. Pero si hay ΔN_1 moléculas con la misma velocidad v_1, ΔN_2 moléculas con la misma velocidad v_2, etc., la suma de las velocidades puede también hallarse multiplicando la velocidad v_1 por el número de moléculas ΔN_1 que tienen dicha velocidad, v_2 por el número de moléculas ΔN_2 que tienen velocidad v_2, etc., y luego sumando estos productos. Es decir, la velocidad media es la suma de todos estos productos dividida por el número total de moléculas, o sea,

$$\bar{v} = \frac{v_1\Delta N_1 + v_2\Delta N_2 + \cdots}{N} = \frac{1}{N}\sum v\,\Delta N_v, \tag{9-9}$$

en donde la suma se extiende ahora a todas las *velocidades*. Dividiendo numerador y denominador por el volumen V, se tiene

$$\bar{v} = \frac{1}{\mathbf{n}}\sum v\,\Delta\mathbf{n}_v.$$

Así, resulta

$$\sum v\,\Delta \mathbf{n}_v = \bar{v}\mathbf{n}, \tag{9-10}$$

y, por tanto, según la ecuación (9-8) el flujo molecular Φ, incluyendo todas las moléculas que llegan a un lado del elemento procedentes de todas las direcciones y con todas las velocidades, es

$$\Phi = \frac{1}{4}\bar{v}\mathbf{n}. \tag{9-11}$$

Como ejemplo numérico, el número de moléculas por metro cúbico, **n**, es aproximadamente 3×10^{25} moléculas m^{-3} en condiciones normales. Más tarde veremos que la velocidad media de una molécula de oxígeno a 300 K es aproximadamente 450 ms^{-1}. El flujo molecular del oxígeno en condiciones normales es, por tanto,

$$\Phi = \frac{1}{4}\mathbf{n}\bar{v} \approx \frac{1}{4} \times 3 \times 10^{25} \times 450 \approx 3{,}3 \times 10^{27} \text{moléculas } m^{-2}\,s^{-1}.$$

A menudo es útil expresar la ecuación (9-4) en la siguiente forma. Consideremos el área ΔA de la fig. 9-2 colocada en el origen de la 9-1 y en el plano *x-y*. Las moléculas que chocan contra el área en la dirección determinada por los ángulos θ y ϕ son las que llegan dentro del pequeño cono de la fig. 9-1, cuya base es el área sombreada ΔA situada sobre la superficie esférica de dicho diagrama. Esta área es

$$\Delta A = r^2 \operatorname{sen}\theta\,\Delta\theta\,\Delta\phi,$$

y el ángulo sólido del cono $\Delta\omega$ es

$$\Delta\omega = \frac{\Delta A}{r^2} = \operatorname{sen}\theta\,\Delta\theta\,\Delta\phi. \tag{9-12}$$

Por tanto, según la ecuación (9-4), el flujo $\Delta\Phi_{\theta\phi v}$ puede escribirse en la forma

$$\Delta\Phi_{\theta\phi v} = \frac{1}{4\pi} v\,\Delta \mathbf{n}_v \cos\theta\,\Delta\omega = \Delta\Phi_{\omega v};$$

y el flujo por unidad de ángulo sólido, de moléculas con velocidad v, es

$$\frac{\Delta\Phi_{\omega v}}{\Delta\omega} = \frac{1}{4\pi} v\,\Delta \mathbf{n}_v \cos\theta. \tag{9-13}$$

El flujo total por unidad de ángulo sólido, incluyendo todas las velocidades, es

$$\frac{\Delta\Phi_\omega}{\Delta\omega} = \frac{1}{4\pi}\bar{v}\mathbf{n}\cos\theta. \tag{9-14}$$

Si consideramos un cierto número de pequeños conos de igual ángulo sólido con los vértices en el área ΔA de la fig. 9-1, el mayor número de moléculas es el que llega a esta área con dirección dentro del cono, cuyo eje coincide con la normal, puesto que cos θ tiene su valor máximo en este cono y el número disminuye a cero en los conos tangentes a ΔA, cuando $\theta = 90°$.

Si el área ΔA fuera un agujero en la pared del recipiente de paredes delgadas que contiene el gas, suficientemente pequeño como para que el escape de gas por el agujero no afectase apreciablemente a su equilibrio, cada molécula que alcanzara el orificio escaparía a través de él. La distribución de direcciones de las moléculas que emergen del orificio se expresa también por la ecuación (9-14). El número de moléculas que salen por unidad de ángulo sólido es máximo en la dirección normal al plano del orificio y disminuye hasta anularse en la dirección tangencial.

9-4 ECUACIÓN DE ESTADO DE UN GAS IDEAL

La fig. 9-3 muestra una molécula $\theta\phi v$ antes y después de un choque con la pared de un recipiente que contiene un gas. Con nuestra hipótesis de elasticidad perfecta, el *módulo* de la velocidad v es el mismo antes y después del choque y por la hipótesis de que la pared es perfectamente lisa, la componente tangencial de la velocidad permanece también inalterada por el choque. Se deduce que el ángulo de reflexión, θ, es igual al de incidencia y la componente normal de la velocidad se invierte por efecto del choque, pasando de $v\cos\theta$ a $-v\cos\theta$.

La fuerza que ejerce una molécula sobre la pared en un choque es una fuerza impulsiva de corta duración. Los detalles de su variación con el tiempo se desconocen, pero no es necesario conocerlos, pues según la segunda ley de Newton, podemos igualar la fuerza media por unidad de área ejercida sobre la superficie (*presión media*) con la variación media de cantidad de movimiento por unidad de área.

Si m es la masa de una molécula que choca, la variación de la componente normal de la cantidad de movimiento es en un choque $\theta\phi v$,

$$mv\cos\theta - (-mv\cos\theta) = 2mv\cos\theta. \tag{9-15}$$

La variación de cantidad de movimiento depende de θ y v, pero no del ángulo ϕ. Por tanto, necesitamos conocer el número de moléculas θv que

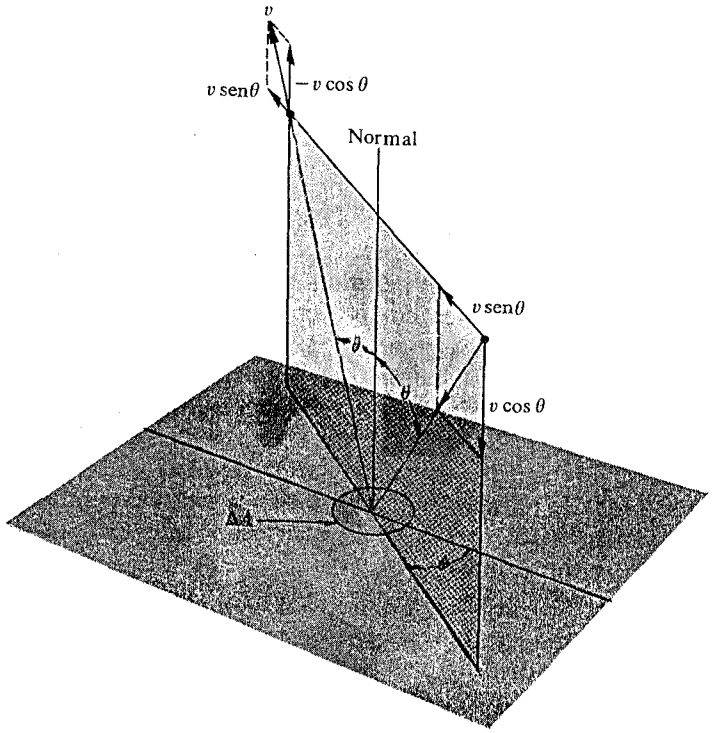


Fig. 9-3 Cambio de velocidad en un choque elástico.

llegan a la superficie por unidad de área y por unidad de tiempo, o sea, el flujo $\Delta\Phi_{\theta v}$ dado por la ecuación (9-5).

La variación de la cantidad de movimiento por unidad de área y unidad de tiempo debida a todas las moléculas que llegan bajo un ángulo θ con velocidad v o presión $\Delta P_{\theta v}$, es igual al producto de $\Delta\Phi_{\theta v}$ por la variación de cantidad de movimiento de una molécula θv:

$$\Delta P_{\theta v} = (\tfrac{1}{2} v\, \Delta \mathbf{n}_v \operatorname{sen}\theta \cos\theta\, \Delta\theta)(2mv\cos\theta) = mv^2\, \Delta \mathbf{n}_v \operatorname{sen}\theta \cos^2\theta\, \Delta\theta.$$

Para determinar la presión ΔP_v debida a las moléculas de velocidad v procedentes de todos los valores de θ, integraremos sobre θ desde 0 a $\pi/2$. Así, se obtiene

$$\Delta P_v = \frac{1}{3} mv^2\, \Delta \mathbf{n}_v.$$

Finalmente, sumando para todos los valores de v, tenemos para la presión total P,

$$P = \frac{1}{3} m \sum v^2\, \Delta \mathbf{n}_v. \tag{9-16}$$

El mismo razonamiento anterior puede aplicarse a cualquier superficie imaginaria en el interior del gas. El flujo molecular $\Delta\Phi_{\theta\phi v}$ es el mismo para todas las superficies, cualquiera que sea su posición. Las moléculas que se aproximan a una superficie *interna* procedentes de un lado de ésta pasan a su través sin rebotar, pero el flujo que atraviesa la misma superficie procedente del otro lado transporta la misma cantidad de movimiento, alejándose de la superficie igual como las moléculas que rebotan en una pared del recinto. Es decir, por cada molécula $\theta\phi v$ que cruza la superficie procedente de un lado habrá otra molécula $\theta\phi v$ que cruza desde el otro lado y la fig. 9-3 se puede aplicar a cualquier superficie dentro del gas, con la excepción de que los círculos negros de esta figura no representan la *misma* molécula.

Por tanto, el flujo neto de cantidad de movimiento, en dirección normal a cualquier superficie, es el mismo que en la pared límite; si consideramos la presión como el flujo de cantidad de movimiento, la presión posee el mismo valor en *todos* los puntos, tanto dentro del gas como en su superficie.

Es mejor expresar la ecuación (9-16) del siguiente modo: El valor medio de los *cuadrados* de las velocidades de todas las moléculas se determina elevando al cuadrado todas las velocidades, sumando estas cantidades y dividiendo el resultado por el número total de moléculas:

$$\overline{v^2} = \frac{\sum v^2}{N}.$$

Lo mismo que en el cálculo de la velocidad media, podemos obtener $\sum v^2$ más convenientemente multiplicando v_1^2 por ΔN_1, v_2^2 por ΔN_2, etc. y sumando estos productos. Es decir,

$$\overline{v^2} = \frac{\sum v^2\, \Delta N_v}{N}, \qquad \text{o} \qquad \overline{v^2} = \frac{\sum v^2\, \Delta n_v}{n}.$$

Por tanto,

$$\sum v^2\, \Delta \mathbf{n}_v = \mathbf{n}\overline{v^2}$$

y

$$P = \frac{1}{3} \mathbf{n} m \overline{v^2}. \tag{9-17}$$

Como la energía cinética media de una molécula es $1/2m\overline{v^2}$, el segundo miembro de la ecuación (9-17) es igual a los dos tercios de la energía cinética total

por unidad de volumen o dos tercios de la *densidad de energía cinética*; por tanto, la ecuación (9-17) expresa la presión en función de la densidad de energía cinética.

En la sección 12-2 veremos que el valor medio del cuadrado de la velocidad, $\bar{v}^2$, es siempre mayor que el cuadrado de la velocidad media, $(\bar{v})^2$.

Como **n** representa el número de moléculas por unidad de volumen, N/V, la ecuación anterior puede escribirse en la forma

$$PV = \frac{1}{3} N m \bar{v^2}.$$

Expresión que se asemeja a la ecuación de estado de un gas ideal,

$$PV = nRT,$$

en donde n representa el número de kilomoles, igual al número total de moléculas dividido por el número de moléculas por kilomol o número de Avogadro N_A. Podemos, por tanto, escribir la ecuación de estado de un gas ideal en la forma

$$PV = N \frac{R}{N_A} T.$$

El cociente R/N_A aparece frecuentemente en la teoría cinética. Se denomina *constante universal de los gases por molécula* o *constante de Boltzmann* y se representa por k:

$$k \equiv \frac{R}{N_A}. \qquad (9\text{–}18)$$

Como R y N_A son constantes universales, k es también una constante universal. Es decir, su valor depende solamente del sistema de unidades empleados. En el sistema MKS,

$$k = \frac{R}{N_A} = \frac{8{,}314 \times 10^3}{6{,}022 \times 10^{26}} = 1{,}381 \times 10^{-23} \text{ J molécula}^{-1} \text{K}^{-1}.$$

En función de la constante de Boltzmann, la ecuación de estado de un gas ideal resulta ser

$$PV = NkT.$$

Esta ecuación concordará con la ecuación (9-17), deducida por la teoría cinética si hacemos

$$NkT = \frac{1}{3} N m \bar{v^2}$$

o sea,

$$\bar{v^2} = \frac{3kT}{m}. \qquad (9\text{–}19)$$

La teoría nos ha llevado a un resultado que no nos habíamos propuesto buscar deliberadamente, es decir, nos ha dado una interpretación molecular del concepto de temperatura absoluta T, como de magnitud proporcional al valor medio del cuadrado de la velocidad de las moléculas del gas. Es aún más significativo escribir la ecuación (9-19) así,

$$\frac{1}{2} m \bar{v^2} = \frac{3}{2} kT. \qquad (9\text{–}20)$$

El producto de la mitad de la masa de una molécula por el valor medio del cuadrado de la velocidad es igual a la energía cinética media de traslación y vemos por la ecuación precedente que la energía cinética media de traslación de una molécula de gas es proporcional a la temperatura absoluta. Además, como el factor $3k/2$ es igual para todos los gases, la energía cinética media depende solamente de la temperatura y no de la presión o volumen o clase de molécula. Esto es, la energía cinética media de las moléculas de H_2, He, O_2, Hg, etc., son todas iguales a la misma temperatura, a pesar de sus diferentes masas.

Con la ecuación (9-20) podemos calcular cuánto vale esta energía a cualquier temperatura. Supongamos $T = 300$ K. En este caso,

$$\frac{3}{2} kT = \frac{3}{2} \times 1{.}38 \times 10^{-23} \times 300 = 6{,}21 \times 10^{-21} \text{ J}.$$

Si las moléculas son de oxígeno, la masa m es $5{,}31 \times 10^{-26}$ kg y el valor medio del cuadrado de la velocidad es

$$\bar{v^2} = \frac{2 \times 6{,}21 \times 10^{-21}}{5{,}31 \times 10^{-26}} = 23{,}4 \times 10^4 \text{ m}^2 \text{ s}^{-2}.$$

La raíz cuadrada de este valor o *velocidad cuadrática media* es

$$v_{cm} = \sqrt{\bar{v^2}} = 482 \text{ m s}^{-1} = 1735 \text{ km h}^{-1}.$$

Para comparar, recordemos que la velocidad del sonido en el aire en condiciones normales es, aproximadamente, 350 m s^{-1} y la velocidad de una bala de rifle del calibre 30 es, aproximadamente, 850 m s^{-1}.

La velocidad de una onda de compresión en un fluido es

$$v = \sqrt{1/\kappa_s \rho}$$

la cual, para un gas ideal, es equivalente a

$$v = \sqrt{\gamma kT/m},$$

en la cual $\gamma = c_P/c_v$. Como la velocidad cuadrática media de una molécula es

$$v_{cm} = \sqrt{3kT/m},$$

vemos que las dos son aproximadamente iguales, pero la velocidad de una onda sonora es algo más pequeña que la velocidad cuadrática media molecular, como debía esperarse.

Cuando se aceleran electrones e iones en un campo eléctrico, es conveniente expresar sus energías en *electronvolt* (abreviado eV), que por definición es

$$1 \text{ electronvolt} = 1{,}602 \times 10^{-19} \text{ J}. \qquad (9\text{–}21)$$

Un electronvolt es la energía que adquiere una partícula de carga $e = 1{,}602 \times 10^{-19}$ C cuando se acelera por una diferencia de potencial de 1 V.

A la temperatura de 300 K,

$$\frac{3}{2}kT = 6{,}21 \times 10^{-21} \text{ J} \simeq 0{,}04 \text{ eV}.$$

o sea,

$$kT = 0{,}026 \text{ eV} \simeq \tfrac{1}{40} \text{ eV}.$$

Por lo tanto, a 300 K la energía cinética media de una molécula gaseosa es de sólo unas centésimas de electronvolt.

9-5 COLISIONES CON UNA PARED MÓVIL

Examinemos ahora la naturaleza del mecanismo mediante el cual un gas que se expande efectúa trabajo contra un émbolo móvil y demostremos que si el proceso es adiabático el trabajo se realiza a expensas de la energía cinética de las moléculas (es decir, la energía interna del gas) y que la temperatura del gas disminuye. La fig. 9-4 representa un gas en un cilindro provisto de un émbolo. Supongamos que el émbolo se mueve hacia arriba con velocidad u, pequeña comparada con las velocidades moleculares y suficientemente pequeña para que el gas permanezca, prácticamente, en estado de equilibrio. Desde el punto de vista termodinámico el proceso es, por lo tanto, reversible.

Cuando una molécula choca elásticamente con una pared *estacionaria*, el valor de la componente normal de la velocidad no varía. Si la pared es móvil, se mantiene constante el valor de la velocidad *relativa*.

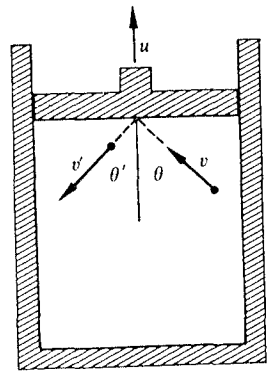


Fig. 9-4 Choques contra una pared móvil.

Para tomar un ejemplo numérico simple, supongamos que una partícula se aproxima a una pared estacionaria normalmente y con una velocidad de 15 m s^{-1}, referida a un sistema de coordenadas fijo al laboratorio y que rebota con una velocidad de 15 m s^{-1}. Si la pared se mueve alejándose de la partícula a una velocidad de 5 m s^{-1} y la partícula tiene una velocidad de 20 m s^{-1}, ambas relativas al sistema de coordenadas del laboratorio, la partícula se aproxima nuevamente a la pared con un velocidd relativa de 15 m s^{-1}. Después del choque, la velocidad de la partícula relativa a la pared será nuevamente 15 m s^{-1}, pero como la partícula se mueve ahora en sentido opuesto al de la pared, su velocidad en el sistema de coordenadas del laboratorio es solamente 10 m s^{-1}.

En general, si la componente normal de la velocidad antes del choque es $v \cos \theta$, en la cual, θ es el ángulo formado por v y la normal a la pared, la componente de velocidad después del choque, $v' \cos \theta'$, es igual a $v \cos \theta - 2u$. La pérdida de energía cinética en el choque es

$$\frac{1}{2}m(v \cos \theta)^2 - \frac{1}{2}m(v \cos \theta - 2u)^2 \simeq 2mvu \cos \theta,$$

porque por hipótesis $u \ll v$. La energía cinética de la molécula puede disminuir incluso si el choque es perfectamente elástico, porque en el proceso

de choque la molécula ejerce una fuerza contra una pared *móvil* y, por lo tanto, le entrega trabajo a la pared.

La pérdida de energía cinética depende del ángulo θ y de v pero no de ϕ. Por la ecuación (9-5) el número de choques θv con una pared, por unidad de área y unidad de tiempo, es

$$\Delta\Phi_{\theta v} = \frac{1}{2} v\, \Delta \mathbf{n}_v \operatorname{sen}\theta \cos\theta\, \Delta\theta.$$

Multiplicando por la pérdida de energía cinética en el choque, obtenemos para la pérdida de energía cinética por unidad de área y por unidad de tiempo, para moléculas que efectúan choques θv,

$$muv^2\, \Delta \mathbf{n}_v \operatorname{sen}\theta \cos^2\theta\, \Delta\theta.$$

Ahora, integrando θ entre 0 y $\pi/2$ y sumando para todos los valores de v, resulta

$$\frac{1}{3} \mathbf{n} m \overline{v^2} u$$

para la pérdida total de energía cinética molecular por unidad de área y por unidad de tiempo. Pero $\frac{1}{3}\mathbf{n}m\overline{v^2}$ es igual a la presión P y si el área del émbolo móvil es A, la disminución de energía cinética molecular por unidad de tiempo es

$$PAu = Fu. \tag{9-22}$$

El producto Fu (fuerza por velocidad) da la velocidad con que se le entrega trabajo mecánico al émbolo o la potencia de expansión del gas y hemos visto que es exactamente igual a la velocidad de disminución de la energía cinética molecular. Si las moléculas no reciben energía de ninguna otra fuente, su energía cinética y, por lo tanto, la temperatura del gas, disminuye. Observemos que no es correcto decir que disminuye la temperatura de *una molécula*. Desde el punto de vista molecular, la temperatura es atributo de una agrupación de moléculas como conjunto, es decir, una magnitud proporcional a la energía cinética media. Una molécula individual puede tener más o menos energía cinética, pero no mayor o menor temperatura.

La deducción anterior se basó en la hipótesis de que la velocidad del émbolo u es mucho menor que las velocidades moleculares y no es válida si el émbolo se mueve rápidamente. En particular, si la velocidad del émbolo es mucho mayor que las velocidades moleculares, ninguna molécula (o muy pocas) pueden alcanzar el émbolo y chocar con él. En este caso no hay pérdida de energía cinética, ni disminución de temperatura si se desprecian las

fuerzas intermoleculares. Este proceso es equivalente a una expansión en el vacío, como la experiencia de Joule, en la cual hemos demostrado termodinámicamente que el trabajo y la variación de energía interna son nulas.

9-6 PRINCIPIO DE EQUIPARTICIÓN DE LA ENERGÍA

Supongamos tener una mezcla de gases que no reaccionan químicamente entre sí y que la temperatura y la densidad sean tales que se aproximen en su comportamiento al de un gas ideal. Se encuentra experimentalmente que la presión total de la mezcla de gases es la suma de las presiones que ejercería cada gas solo, si una masa de cada uno, igual a la masa de cada gas de la mezcla, ocupara todo el volumen de ésta. La presión que ejercería cada gas, si estuviera solo, se llama *presión parcial* y la ley experimental anterior es la *ley de Dalton de las presiones parciales*. Si los gases se distinguen por subíndices, podemos escribir

$$p_1V = N_1kT, \qquad p_2V = N_2kT, \quad \text{etc.},$$

en los cuales, p_1, p_2, etc., son las presiones parciales de los componentes de la mezcla; N_1, N_2, etc., los números de moléculas de cada uno y V y T el volumen y la temperatura comunes a todos los gases.

Sean m_1, m_2, etc., las masas de las moléculas de los componentes y $\overline{v_1^2}$, $\overline{v_2^2}$, etcétera, los respectivos valores medios de los cuadrados de las velocidades. Con los métodos de la sección 9-4, considerando los choques de cada tipo de molécula contra las paredes y calculando la presión ejercida por cada uno, se obtiene

$$p_1V = \frac{1}{3} N_1 m_1 \overline{v_1^2}, \qquad p_2V = \frac{1}{3} N_2 m_2 \overline{v_2^2}, \quad \text{etc.}$$

Igualando las expresiones correspondientes de p_1V, p_2V, etc., se obtiene

$$\frac{1}{2} m_1 \overline{v_1^2} = \frac{3}{2} kT, \qquad \frac{1}{2} m_2 \overline{v_2^2} = \frac{3}{2} kT, \quad \text{etc.}$$

Los primeros miembros de las ecuaciones precedentes son las energías cinéticas medias de traslación de las moléculas de los diversos gases y sacamos en conclusión que en una mezcla de gases las energías cinéticas medias de las moléculas de cada gas son iguales. O sea, que en una mezcla de hidrógeno y de vapor de mercurio, aunque las masas de las moléculas estén en la razón de 2 a 200, la energía cinética media de traslación de las moléculas de hidrógeno es igual a la de las moléculas de mercurio.

El ejemplo anterior ilustra el *principio de equipartición de la energía.* Sabemos ahora que este principio no es una ley universal de la naturaleza, sino más bien un caso límite bajo ciertas condiciones especiales. Sin embargo, ha sido un fructífero principio en el desarrollo de las teorías moleculares.

Veamos otro ejemplo. La energía cinética de traslación asociada con las componente x de la velocidad de una molécula de masa m es $\frac{1}{2}mv_x^2$, con expresiones correspondientes para las componentes y y z. El valor medio de los cuadrados de las velocidades de un grupo de moléculas es

$$\overline{v^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2}.$$

Como las direcciones x, y y z son todas equivalentes, los valores medios de los cuadrados de las componentes de la velocidad deben ser iguales, de modo que

$$\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2}$$

y

$$\overline{v^2} = 3\overline{v_x^2} = 3\overline{v_y^2} = 3\overline{v_z^2}.$$

La energía cinética media por molécula, asociada a cualquier componente de velocidad, por ejemplo, a v_x, es, por tanto,

$$\frac{1}{2}m\overline{v_x^2} = \frac{1}{6}m\overline{v^2} = \frac{1}{2}kT.$$

Como la energía cinética de traslación *total* por molécula es $3kT/2$, resulta que la energía cinética de traslación asociada a cada componente de velocidad es justamente un tercio del total.

Cada variable independiente que es necesario especificar para determinar la energía de una molécula, se llama un *grado de libertad.* Como la energía cinética de traslación de una molécula se determina mediante las tres componentes de velocidad de su centro de masa, tiene tres grados de libertad y vemos que la energía cinética de traslación se divide por igual entre ellos. En otras palabras, tenemos una *equi*-partición de la energía entre los tres grados de libertad de traslación.

Las moléculas, sin embargo, no son puntos geométricos, sino que tienen tamaño finito. Tienen momentos de inercia, lo mismo que masa, y pueden, por lo tanto, tener energía cinética de rotación, además de traslación. Por otra parte, debemos esperar que se produzcan rotaciones a causa de los choques al azar con otras moléculas y contra las paredes. Como el vector velocidad angular de una molécula que gira puede tener componentes según

los tres ejes de coordenadas, es presumible que una molécula tenga tres grados de libertad de rotación y si el cuerpo es rígido, en total seis grados de libertad. Sin embargo, las moléculas no son estructuras perfectamente rígidas y podemos esperar también que oscilen o vibren a causa de los choques con otras moléculas, dando lugar aun a más grados de libertad. (Puede mencionarse aquí que las rotaciones y las vibraciones de las moléculas son hechos tan bien establecidos como la mayor parte de las otras propiedades moleculares. El mejor método experimental de estudio de las rotaciones y vibraciones es el análisis espectroscópico de la luz emitida o absorbida por moléculas en el infrarrojo.) Sin indicar ningún número determinado, diremos que, en general, una molécula tiene f grados de libertad, de los cuales únicamente 3 son de traslación, cualquiera que sea la complejidad molecular.

Demostraremos en la sección 12-5, basándonos en la estadística de Boltzmann, que si la energía asociada con cualquier grado de libertad es una función cuadrática de la variable que se requiere para especificar dicho grado de libertad, el valor medio de la energía correspondiente es igual a $\frac{1}{2}kT$. Por ejemplo, la energía cinética asociada con la componente de velocidad v_x es una función cuadrática de v_x y, como se indicó antes, el valor medio es $\frac{1}{2}kT$. Análogamente para las rotaciones en que la energía cinética es $\frac{1}{2}I\omega^2$, la energía cinética media de rotación es $\frac{1}{2}kT$ y, para un oscilador armónico, cuya energía potencial es $\frac{1}{2}Kx^2$ (siendo K la constante de fuerza), la energía potencial media es $\frac{1}{2}kT$. Por lo tanto, todos los grados de libertad para los cuales la energía es una función cuadrática, llevan asociados, por término medio, cantidades iguales de energía y si todos los grados de libertad son de esta naturaleza, la energía total está repartida por igual entre ellos. Este es el enunciado general del principio de equipartición de la energía. La energía media *total* de una molécula con f grados de libertad, suponiendo que se cumpla el principio, es, por lo tanto,

$$\bar{\epsilon} = \frac{f}{2}kT \tag{9-23}$$

y la energía total de N moléculas será

$$N\bar{\epsilon} = \frac{f}{2}NkT = \frac{f}{2}nRT, \tag{9-24}$$

en la cual, n es el número de moles y R la constante universal de los gases.

9-7 TEORÍA CLÁSICA DE LOS CALORES ESPECÍFICOS

En termodinámica, la variación de energía interna U de un sistema entre dos estados de equilibrio se define mediante la ecuación

$$U_a - U_b = W_{ad},$$

en donde W_{ad} es el trabajo de cualquier proceso adiabático que tiene lugar entre dichos estados. Sólo se definen las *variaciones* de energía interna.

Considerando el modelo molecular de un sistema, podemos identificar la energía interna con la suma de las energías de cada una de las moléculas. En la sección precedente hemos deducido una expresión teórica para la energía total asociada a los f grados de libertad de cada una de las N moléculas de un gas. Podemos, pues, igualarla con la energía interna U:

$$U = \frac{f}{2} NkT = \frac{f}{2} nRT. \tag{9-25}$$

La energía interna específica por mol es

$$u = \frac{U}{n} = \frac{f}{2} RT. \tag{9-26}$$

¿Cómo podemos comprobar la validez de las hipótesis que se han hecho en la deducción anterior? El camino más directo es a partir de mediciones de calores específicos. El calor molar, a volumen constante, es

$$c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v.$$

Por lo tanto, si la hipótesis anterior es correcta, tendremos

$$c_v = \frac{d}{dT}\left(\frac{f}{2} RT\right) = \frac{f}{2} R. \tag{9-27}$$

Sabemos también, por razonamientos termodinámicos, que para un gas ideal

$$c_P = c_v + R.$$

Por lo tanto,

$$c_P = \frac{f}{2} R + R = \frac{f+2}{2} R \tag{9-28}$$

y

$$\gamma = \frac{c_P}{c_v} = \frac{\frac{f+2}{2}}{\frac{f}{2}} = \frac{f+2}{f}. \tag{9-29}$$

Tabla 9-1 Calores molares de algunos gases, a temperaturas próximas a la ambiente. Las cantidades medidas experimentalmente son c_P y γ. La primera se determina mediante el calorímetro de flujo continuo y la segunda se obtiene a partir de mediciones de la velocidad del sonido en los gases.

Gas	γ	c_P/R	c_v/R	$\frac{c_P - c_v}{R}$
He	1,66	2,50	1,506	0,991
Ne	1,64	2,50	1,52	0,975
A	1,67	2,51	1,507	1,005
Kr	1,69	2,49	1,48	1,01
Xe	1,67	2,50	1,50	1,00
H_2	1,40	3,47	2,47	1,00
O_2	1,40	3,53	2,52	1,01
N_2	1,40	3,50	2,51	1,00
CO	1,42	3,50	2,50	1,00
NO	1,43	3,59	2,52	1,07
Cl_2	1,36	4,07	3,00	1,07
CO_2	1,29	4,47	3,47	1,00
NH_3	1,33	4,41	3,32	1,10
CH_4	1,30	4,30	3,30	1,00
Aire	1,40	3,50	2,50	1,00

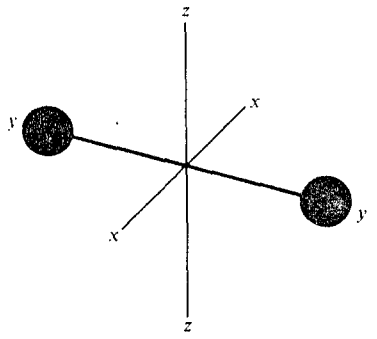


Fig. 9-5 Molécula tipo "dumbbell".

Así, en tanto los principios de la termodinámica nos dan únicamente una expresión para la *diferencia* entre los calores específicos a presión constante y a volumen constante, la teoría molecular, junto con el principio de equipartición, predice el valor real de los calores específicos y su relación γ, en función del número de grados de libertad f y de la constante universal R, determinada experimentalmente. Observemos que, de acuerdo con la teoría, c_v, c_P y γ son todos constantes, independientes de la temperatura.

Consideremos en primer lugar un gas cuyos átomos sean monoatómicos y para los cuales la energía sea totalmente energía cinética de traslación. Como hay tres grados de libertad de traslación, $f = 3$, debemos esperar que

$$c_v = \frac{f}{2}R = \frac{3}{2}R = 1{,}5R,$$

$$c_P = \frac{f+2}{2}R = \frac{5}{2}R = 2{,}5R$$

y

$$\gamma = \frac{c_P}{c_v} = \frac{5}{3} = 1{,}67.$$

Estos valores concuerdan satisfactoriamente con los valores de c_v, c_P y γ de los gases monoatómicos consignados en la tabla 9-1. Además, los calores específicos de estos gases son prácticamente independientes de la temperatura, en concordancia con la teoría.

Consideremos ahora una molécula diatómica de estructura «dumbbell», es decir, de doble pesa unida por una barra (como se usa en los gimnasios), tal como se muestra en la fig. 9-5. Sus momentos de inercia respecto a los ejes x y z son mucho mayores que respecto al eje y. Y si este último puede despreciarse, la molécula tiene dos grados de libertad de rotación y las dos cantidades que especifican la energía cinética de rotación son componentes de la velocidad angular alrededor de los ejes x y z. Además, como los enlaces atómicos no son perfectamente rígidos, los átomos pueden vibrar según la línea que los une. Esto introduce dos grados de libertad vibracionales, porque la energía de vibración es en parte cinética y en parte potencial y está determinada por la velocidad y por la separación de los átomos. Podemos esperar, pues, siete grados de libertad para una molécula diatómica (3 de traslación, 2 de rotación y 2 de vibración). Para $f = 7$, la teoría predice

$$c_v = \frac{7}{2}R = 3{,}5R, \qquad \gamma = \frac{9}{7} = 1{,}29.$$

Estos valores no concuerdan bien con los observados para los gases diatómicos, consignados en la tabla 9-1. En cambio, si hacemos $f = 5$, obtenemos

$$c_v = \frac{5}{2}R = 2{,}5R, \qquad \gamma = \frac{7}{5} = 1{,}40.$$

Estos valores son casi exactamente iguales a los valores medios de c_v y γ para moléculas diatómicas consignados en la segunda parte de la tabla (el Cl_2 es una excepción interesante). Por lo tanto, a temperaturas próximas a la ambiente, estas moléculas se comportan como si la energía molecular total se distribuyera entre los grados de libertad de traslación y además entre los de rotación o de vibración, pero no en ambos de éstos a la vez.

A medida que crece el número de átomos en una molécula, puede esperarse que también aumente el número de grados de libertad y la teoría prevé un decrecimiento en la razón de los calores específicos, lo cual concuerda, en general, con la experiencia.

Las principales características de la teoría están bastante bien comprobadas. Predicen que γ nunca es mayor que 1,67 ni menor que 1 y esto está de acuerdo con la experiencia. No obstante, si introducimos en la ecuación (9-29) los valores experimentales de γ y despejamos f, el resultado no es, en general, exactamente un número entero. Ahora bien, una molécula tiene un grado de libertad o no lo tiene. Los grados de libertad se cuentan, no se pesan. Carece de sentido hablar de una fracción de grado de libertad y el simple concepto de equipartición no lo es todo.

Cuando examinamos la variación de los calores específicos con la temperatura, las divergencias entre la experiencia y la sencilla teoría anterior, resulta más evidente. Excepto para gases cuyos átomos sean monoatómicos, los calores específicos de todos los gases aumentan al crecer la temperatura y disminuyen cuando la temperatura baja. En efecto, a temperatura de 20 K, el calor específico del hidrógeno (el único gas diatómico que se conserva como gas a muy bajas temperaturas) decrece a $\frac{3}{2}R$, valor previsto por la teoría para un gas monoatómico. Así, a esta baja temperatura, los grados de libertad de rotación y los de vibración de la molécula de hidrógeno parecen no tener ninguna participación en la variación de la energía interna, asociada a un cambio de temperatura. Todas las dificultades anteriores se eliminan, no obstante, cuando se toman en consideración los principios de la mecánica cuántica y de estadística. Estos principios se expondrán en la sección 12-7.

La presión de un gas depende de su energía cinética de *traslación* y prescindiendo de su complejidad molecular, una molécula tiene sólo tres grados de libertad de traslación y una energía cinética de traslación, igual a $3kT/2$. Así, si U_{tr} representa esta porción de la energía interna,

$$U_{tr} = \frac{3}{2}NkT.$$

La presión P es igual a NkT/V y, por tanto,

$$P = \frac{2}{3}\frac{U_{tr}}{V} = \frac{2}{3}\mathbf{u}_{tr}, \tag{9-30}$$

en donde $\mathbf{u}_{tr}$ es la energía de traslación por unidad de volumen o densidad de energía y como ya indicamos anteriormente, la presión es igual a los dos tercios de la densidad de energía de traslación.

9-8 CALOR ESPECÍFICO DE UN SÓLIDO

Las moléculas de un sólido, a diferencia de las de un gas, están obligadas a oscilar alrededor de puntos fijos por fuerzas relativamente grandes ejercidas por otras moléculas sobre ellas. Supongamos que cada molécula realice un movimiento armónico simple. Cada una de ellas tiene tres grados de libertad, considerada como punto material, pero la energía *potencial* asociada con su movimiento, que puede despreciarse cuando las moléculas se hallan muy separadas, como es el caso para los gases, en los sólidos es en promedio exactamente igual a la energía cinética, si el movimiento es armónico simple. Por lo tanto, si es válido el principio de equipartición en los sólidos, debemos asignar una energía kT a cada grado de libertad ($\frac{1}{2}kT$ para la energía cinética, $\frac{1}{2}kT$ para la energía potencial), en vez de $\frac{1}{2}kT$, como para las moléculas de un gas. La energía total de N moléculas es, por lo tanto,

$$U = 3NkT, \tag{9-31}$$

y el calor específico molar a volumen constante, según la teoría, es

$$c_v = 3R = 3 \times 8{,}31 \times 10^3 = 24{,}9 \times 10^3 \text{ J kilomol}^{-1}\text{ K}^{-1}. \tag{9-32}$$

Esto está de acuerdo con la ley empírica de Dulong y Petit, la cual establece que a temperaturas que no son demasiado bajas, el calor específico molar a volumen constante de todas las sustancias puras en el estado sólido es muy aproximado a $3R$ y nuevamente se obtiene un buen acuerdo con la experiencia a temperaturas altas. A bajas temperaturas no se obtiene tal acuerdo, ya que como hemos visto, los calores específicos de todas las sustancias tienden a cero, al tender a cero la temperatura absoluta. Este es otro problema para el cual la teoría clásica no da una respuesta satisfactoria, debiendo emplearse entonces los métodos de la mecánica cuántica.

Puntualizaremos otra discrepancia entre la teoría simple y la experiencia. Hay buenas razones para pensar que en los metales, buenos conductores eléctricos, cada átomo participa con uno o más de sus electrones exteriores y que estos electrones forman una especie de nube electrónica o gas electrónico, que ocupa el volumen del metal y que está constreñido por fuerzas eléctricas a la superficie del metal, de la misma manera que los gases ordinarios ocupan un recipiente. Este gas de electrones tiene grados de libertad de traslación que son independientes totalmente de los iones metálicos que forman la red cristalina y debe tener un calor específico molar igual al de cualquier otro gas monoatómico, es decir, $3R/2$. O sea, a medida que la temperatura del metal crece, debe entregarse energía para hacer mover más rápidamente a los electrones, así como aumentar la amplitud de las vibraciones de los iones metálicos. Los últimos deben poseer un calor específico de $3R$, de modo que el calor específico total del metal debería ser por lo menos $3R + 3R/2 = 9R/2$. En realidad, los metales cumplen la ley de Dulong-Petit igual que los no conductores, de modo que aparentemente los electrones no participan de la energía térmica. Este problema fue un verdadero acertijo durante muchos años, pero nuevamente se obtuvo la explicación satisfactoria cuando se usaron los métodos cuánticos.

PROBLEMAS

9-1 (a) Calcular el número de moléculas por unidad de volumen en un gas a 300 K cuando la presión es 10^{-3} Tor. (b) ¿Cuántas moléculas hay en un cubo de 1 mm de arista en estas condiciones?

9-2 El modelo utilizado en este capítulo supone que las moléculas están distribuidas uniformemente en todo el recinto. ¿Cuál debe ser el tamaño de un elemento cúbico de volumen en el recinto para que el número de partículas en cada elemento de volumen varíe en un 0,1 % cuando el gas se encuentra en condiciones normales? (Mediante un estudio estadístico puede comprobarse que la desviación probable del número de partículas en cada elemento de volumen respecto al valor medio, N, viene dada por $N^{1/2}$.)

9-3 (a) En la fig. 9-1, sea $\phi = 45°$, $\Delta\phi = 0{,}01$ radianes, $\theta = 60°$ y $\Delta\theta = 0{,}01$ radianes. ¿Qué fracción del número total de moléculas de un gas tiene vectores velocidad comprendidos en un estrecho cono que intercepte el área sombreada ΔA? (b) Considerar un segundo cono que intercepte la *misma área* en la superficie esférica, pero con $\phi = 90°$ y $\theta = 0$. Esquematizar este cono y comparar el número de vectores velocidad incluidos en él con el del cono de la parte (a).

9-4 (a) Aproximadamente, ¿qué fracción de las moléculas de un gas tiene velocidades para las cuales el ángulo ϕ de la fig. 9-1 se halla entre 29,5° y 30,5° y θ entre 44,5° y 45,5°? (b) ¿Qué fracción tiene velocidades con ϕ entre 29,5° y 30,5° para cualquier valor de θ? [*Nota:* Los ángulos deben expresarse en radianes.]

9-5 Supongamos que el número de moléculas de un gas con velocidades comprendidas entre v y $v + \Delta v$ viene dado por $\Delta N_v = N\,\Delta v/v_0$ para $v_0 > v > 0$ y $\Delta N_v = 0$ para $v > v_0$. (a) Determinar la fracción de moléculas con velocidades comprendidas entre 0,50 v_0 y 0,51 v_0. (b) Calcular la fracción de moléculas que con las velocidades especificadas en la parte (a) posee las direcciones descritas en las partes (a) y (b) del problema anterior. (c) Determinar el flujo de moléculas descritas en la parte (b) de este problema que llegan a una superficie, si el gas se encuentra en condiciones normales.

9-6 Calcular $\bar{v}$ y v_{cm} para las siguientes distribuciones de seis partículas: (a) todas ellas poseen velocidades de 20 m s^{-1}; (b) tres tienen velocidades de 5 m s^{-1} y tres

de 20 m s^{-1}; (c) cuatro tienen velocidades de 5 m s^{-1} y dos de 20 m s^{-1}; (d) tres están en reposo y tres tienen velocidades de 20 m s^{-1}; (e) una tiene velocidad de 5 m s^{-1}, dos de 7 m s^{-1}, dos de 15 m s^{-1} y una de 20 m s^{-1}.

9-7 La función de distribución de velocidades de un grupo de N partículas se expresa por $\Delta N_v = kv\ \Delta v$ para $v_0 > v > 0$ y $\Delta N_v = 0$ para $v > v_0$. (a) Trazar un gráfico de la función de distribución. (b) Demostrar que la constante $k = 2N/v_0^2$. (c) Calcular la velocidad media de las partículas. (d) Calcular la velocidad cuadrática media de las partículas.

9-8 (a) Deducir la ecuación (9-7) a partir de la ecuación (9-4). (b) Para un gas en condiciones normales, determinar $\Delta\Phi_v$ para las moléculas que, cumpliendo la ley de distribución de velocidades del problema anterior, poseen velocidades comprendidas entre 0,50 v_0 y 0,51 v_0. (c) Determinar Φ para las moléculas que poseen la misma distribución de velocidades.

9-9 ¿Qué forma tomará la ecuación (9-7) si se hallan presentes en el gas varias clases de moléculas? ¿Concuerda la respuesta con la ley de Dalton?

9-10 Deducir una expresión equivalente a la ecuación (9-17) para un gas bidimensional, es decir, un gas cuyas moléculas puedan moverse solamente en un plano. (El concepto correspondiente a presión o fuerza por unidad de área, se convierte en fuerza por unidad de longitud.)

9-11 (a) Calcular la velocidad cuadrática media de un gas de átomos de helio a 300 K. (b) ¿A qué temperatura las moléculas de oxígeno tendrán la misma velocidad cuadrática media? ¿Con qué diferencia de potencial debe acelerarse una molécula de oxígeno simplemente ionizada para tener la misma velocidad?

9-12 (a) ¿Cuántos impactos moleculares recibe por segundo un centímetro cuadrado de superficie expuesta al aire a presión atmosférica a 300 K? El peso molecular medio del aire es 29. (b) ¿Cuál será la altura de un cilindro de 1 cm^2 de base que contiene el número de moléculas a 1 atm y 300 K que chocan con una superficie de 1 cm^2 en un segundo?

9-13 Una caja cúbica de 0,1 m de arista contiene 3×10^{22} moléculas de O_2 a 300 K. (a) ¿Cuántas colisiones por término medio realiza cada molécula contra las paredes de la caja en un segundo? ¿Qué presión ejerce el oxígeno sobre las paredes de la caja?

9-14 Un vaso cerrado contiene agua líquida en equilibrio con su vapor a 100°C y 1 atm. Un gramo de vapor de agua a esta temperatura y presión ocupa un volumen de 1670 cm^3. El calor de vaporización a esta temperatura es 2250 J g^{-1}. (a) ¿Cuántas moléculas hay en un cm^3 de vapor? (b) ¿Cuántas moléculas de vapor alcanzan cada cm^2 de superficie de líquido por segundo? (c) Si cada molécula de vapor que choca contra la superficie se incorpora al líquido, ¿cuántas se evaporan en cada cm^2 por segundo? (d) Comparar la energía cinética media de una molécula de vapor con la energía que se necesita para transferir una molécula del líquido a la fase vapor.

9-15 Cuando un líquido y su vapor están en equilibrio, la velocidad de evaporación del líquido y la de condensación del vapor son iguales. Suponer que cada molécula del vapor que alcanza la superficie del líquido se "condensa" y suponer que la velocidad de evaporación es la misma cuando el vapor se extrae rápidamente de la superficie que cuando el líquido y su vapor están en equilibrio. La presión de vapor del mercurio a 0°C es 185×10^{-6} Tor y el calor latente de vaporización es 340 J g^{-1}. Calcular la velocidad de evaporación del mercurio en el vacío, en g cm^{-2} s^{-1}: (a) a la temperatura de 0°C, (b) a 20°C.

9-16 Un vaso de paredes delgadas de volumen V contiene N partículas que escapan lentamente por un pequeño orificio de área A. A través del orificio no penetra ninguna partícula en el vaso. Determinar el tiempo necesario para que el número de partículas disminuya al valor $N/2$. Expresar la respuesta en función de A, V y $\bar{v}$.

9-17 La presión en un sistema de vacío es 10^{-3} Tor. La presión exterior es 1 atm y $T = 300$ K. Hay un pequeño orificio en la pared del sistema de área, 10^{-10} cm^2. Suponer que cada molécula que "alcanza" el orificio lo atraviesa. (a) ¿Cuántas moléculas entran en el sistema en 1 hora? (b) Si el volumen del sistema es de 2 litros, ¿qué aumento de presión experimentará el sistema? (c) Demostrar que el número de moléculas que escapan es despreciable.

9-18 Un vaso de volumen $2V$ se divide en compartimientos de igual volumen mediante un delgado tabique. El lado izquierdo contiene inicialmente un gas ideal a la presión P_0 y el lado derecho está inicialmente evacuado. Se practica en el tabique un pequeño orificio de área A. Deducir una expresión de la presión P_i del lado izquierdo en función del tiempo y suponer que la temperatura permanece constante y es la misma a ambos lados del tabique.

9-19 Una cámara aislada que contiene helio líquido en equilibrio con su vapor se mantiene a 1,2 K. Está separada de una segunda cámara aislada mantenida a 300 K por un tabique delgado aislante que posee un pequeño orificio. Ambas cámaras se llenan de vapor de helio. Si la presión de vapor del helio a 1,2 K es P_0, demostrar que la presión P en la otra cámara es $P_0\sqrt{300/1{,}2}$. (El cociente P/P_0 se denomina *coeficiente de presión termomolecular* y tiene interés en la termometría de presión de vapor cuando la presión es tan baja que las partículas no experimentan ningún choque en distancias grandes comparadas con las dimensiones lineales del aparato.)

9-20 Un gas monoatómico ideal está confinado en un cilindro aislado dotado de un émbolo también aislado. (a) Considerando los choques de las moléculas del gas con el émbolo cuasiestáticamente móvil, demostrar que $PV^{5/3} =$ constante. (b) Determinar la dependencia con la presión de la velocidad cuadrática media de las moléculas en una compresión o expansión adiabática.

9-21 Una molécula está constituida por cuatro átomos en los vértices de un tetraedro. (a) ¿Cuál es el número de grados de libertad para traslación, rotación y vibración de esta molécula? (b) Basándose en el principio de equipartición, ¿qué valores tienen c_v y γ en un gas compuesto de estas moléculas?

9-22 Bajo la acción de una radiación apropiada, una molécula diatómica se divide en dos átomos. La relación entre el número de moléculas disociadas y el número total de moléculas es α. Determinar $\gamma(= c_p/c_v)$ en función de α a una temperatura para la cual están excitados los modos de vibración de la molécula diatómica.

9-23 Determinar la energía cinética total de traslación y la velocidad cuadrática media de las moléculas de 10 litros de gas helio a una presión de equilibrio de 10^5 N m^{-2}.

9-24 (a) Determinar el calor específico a volumen constante de un gas de moléculas H_2 y H_2O. (b) ¿Cómo se modifican los calores específicos si el gas se licua o se solidifica?

Capítulo 10

Fuerzas intermoleculares Fenómenos de transporte

10-1 FUERZAS INTERMOLECULARES
10-2 ECUACIÓN DE ESTADO DE VAN DER WAALS
10-3 SECCIÓN EFICAZ DE CHOQUE. RECORRIDO LIBRE MEDIO
10-4 COEFICIENTE DE VISCOSIDAD
10-5 CONDUCTIVIDAD TÉRMICA
10-6 DIFUSIÓN
10-7 RESUMEN

10-1 FUERZAS INTERMOLECULARES

En el capítulo anterior se trataron las moléculas de un gas como puntos geométricos que no ejercían fuerzas entre sí. En este capítulo tendremos en cuenta tales fuerzas.

La fuerza ejercida entre un par de moléculas es de origen eléctrico y debido a la complicada estructura de un átomo o molécula, no puede expresarse mediante una ley simple. En general, para separaciones relativamente grandes, la fuerza es atractiva, disminuye rápidamente con la separación y se denomina *fuerza de van der Waals*. Cuando dos moléculas se aproximan lo suficiente como para que se superpongan sus nubes electrónicas, la fuerza se convierte en repulsiva y crece muy rápidamente cuando la separación se hace más pequeña. Así, la fuerza intermolecular debe tener la forma general de la curva de trazo continuo de la fig. 10-1.

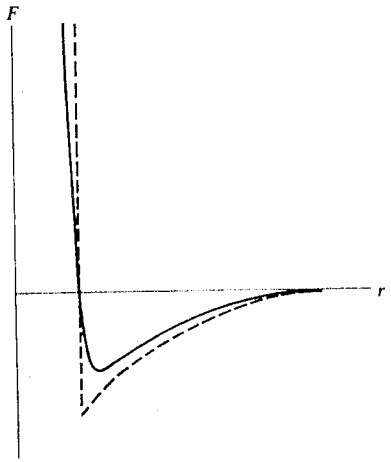


Fig. 10-1 Fuerzas intermoleculares.

La aproximación más simple a esta ley consiste en tratar las moléculas como *esferas rígidas* elásticas, para las que la fuerza de repulsión se hace infinita cuando sus superficies se ponen en contacto. Si incluimos una fuerza de atracción cuando las moléculas no están en contacto, la ley de fuerzas tiene la forma de la línea discontinua de la fig. 10-1.

10-2 ECUACIÓN DE ESTADO DE VAN DER WAALS

En los primeros capítulos hemos hecho amplio uso de la ecuación de estado de van der Waals y no porque esta ecuación describa con gran exactitud las propiedades de los gases, sino porque demuestra en forma general, mediante la constante a, cómo dependen estas propiedades de las fuerzas intermoleculares de atracción y cómo con la constante b dependen de los tamaños moleculares.

La última corrección de la ecuación de estado de un gas ideal fue introducida por primera vez por Clausius. Éste indicó que en la deducción de la sección 9-4 se debe usar como volumen, no el volumen real V del recipiente, sino el volumen disponible para una molécula, el cual es menor que V debido al volumen ocupado por las restantes moléculas. Si llamamos b al volumen «inasequible» por mol, en un gas formado por n moles, este volumen sería nb y escribiríamos

$$P(V - nb) = nRT,$$

o dividiendo ambos miembros por n

$$P(v - b) = RT. \tag{10-1}$$

Esta ecuación fue formulada por vez primera por Hirn*. (Aquí, la letra v representa el volumen específico molar, no la velocidad molecular.)

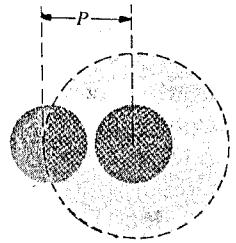


Fig. 10-2 El radio de la esfera de exclusión es igual al diámetro molecular d.

Si las moléculas se consideran como esferas rígidas de diámetro d, la distancia mínima entre los centros de dos moléculas, como se indica en la fig. 10-2, es igual a d. En efecto, el centro de cada molécula viene excluido del de otra por una esfera de radio d llamada «esfera de exclusión». El volumen de esta esfera es $4\pi d^3/3$ y para no contar dos veces cada par, tomaremos como valor total inasequible para un sistema de N moléculas

$$\frac{1}{2} N \times \frac{4}{3} \pi d^3.$$

* Gustavo A. Hirn, ingeniero francés (1815-1890).

El número de moléculas N es igual al producto del número de moles n por el número de Avogadro, N_A, de modo que el volumen inasequible por mol o constante b es

$$b = \frac{2}{3} N_A \pi d^3. \tag{10-2}$$

Este valor es cuatro veces superior al volumen real molecular por mol:

$$\frac{1}{6} N_A \pi d^3. \tag{10-3}$$

Van der Waals, en 1873, incluyó un segundo término de corrección en la ecuación de estado para tener en cuenta la fuerza de atracción intermolecular. Supongamos que estas fuerzas disminuyen tan rápidamente con la distancia (por ejemplo, en la forma $1/r^6$) que sólo son apreciables entre una molécula y sus vecinas más próximas. Las moléculas que se encuentran en el seno del gas están por término medio igualmente atraídas en todas las direcciones, pero aquellas que se encuentran en las capas más externas experimentan una fuerza neta hacia dentro. Una molécula que se aproxima a la pared del recinto será, por tanto, frenada y la fuerza media ejercida sobre la pared, es decir, la presión observada, resulta ser algo menor de lo que correspondería en ausencia de fuerzas atractivas.

La reducción de presión será proporcional al número de moléculas por unidad de volumen en la capa exterior, $\mathbf{n} = N/V$, y al número por unidad de volumen en la capa próxima siguiente inferior, cuyas moléculas están ejerciendo fuerzas atractivas. Por tanto, la presión se reducirá en una cantidad proporcional a $\mathbf{n}^2$ o igual a $\alpha\mathbf{n}^2$, en donde α es un factor que depende de la intensidad de la fuerza atractiva. Como el número de moléculas N es igual a nN_A, siendo n el número de moles, resulta

$$\alpha\mathbf{n}^2 = \alpha\left(\frac{N}{V}\right)^2 = \alpha N_A^2 \frac{n^2}{V^2} = \frac{\alpha N_A^2}{v^2} = \frac{a}{v^2}, \tag{10-4}$$

donde hemos reemplazado el producto αN_A^2 por a. Por tanto, la presión P dada por la ecuación de Hirn,

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

debe reducirse en a/v^2, es decir,

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

y, por tanto,

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT, \tag{10-5}$$

que es la ecuación de estado de van der Waals.

Como el volumen crítico específico molar de un gas de van der Waals, v_c, es igual a $3b$, resulta de la ecuación (10-2) que

$$v_c = 3b = 2N_A \pi d^3, \tag{10-6}$$

es igual a 12 veces el volumen total molecular. El valor de b para un gas de van der Waals proporciona, por tanto, un medio de estimar los diámetros moleculares, ya que

$$d = \left(\frac{3b}{2\pi N_A}\right)^{1/3}. \tag{10-7}$$

Así, en el caso del helio, para el cual $b = 23{,}4 \times 10^{-3}$ m^3 kilomol^{-1}, tenemos

$$d = \left(\frac{3 \times 23{,}4 \times 10^{-3}}{2 \times 3{,}14 \times 6{,}02 \times 10^{26}}\right)^{1/3} \simeq 2{,}6 \times 10^{-10}\,\text{m} = 2{,}6 \times 10^{-8}\,\text{cm}.$$

En la sección 10-4 se describirán otros métodos de estimar los diámetros moleculares. En la tabla 2-1 se consignan los valores de a y b para distintos gases.

10-3 SECCIÓN EFICAZ DE CHOQUE. RECORRIDO LIBRE MEDIO

Al deducir la ecuación de la presión ejercida por un gas, se consideraron las moléculas como puntos geométricos que podían desplazarse libremente desde una pared a otra de un recinto sin chocar con otras moléculas. Una de las objeciones que surgió a los primeros desarrollos de la teoría cinética era que si las moléculas actuaran de este modo, una pequeña cantidad de gas dejada libremente en una gran habitación se extendería casi instantáneamente por toda ella y la verdad es que si destapamos un frasco de perfume transcurre un tiempo considerable antes de que el aroma se perciba en un punto situado a unos metros de distancia, en ausencia de corrientes de aire. Pronto se comprobó que esta *difusión* relativamente lenta de un gas en otro era debida a colisiones moleculares como las representadas en la fig. 10-3, que dan lugar a que la molécula se mueva en una trayectoria irregular en zig-zag.

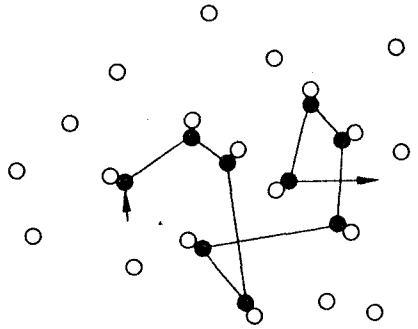


Fig. 10-3 Recorridos libres moleculares.

Supongamos de nuevo que una molécula es una esfera rígida. A una de las moléculas que verifican el choque le llamaremos molécula «blanco» y a la otra molécula «proyectil». Cuando tiene lugar un choque, la distancia entre los centros de las moléculas se hace igual al diámetro molecular d, como se ve en la fig. 10-2.

Como el choque viene determinado sólo por la distancia entre los centros, no importa si el blanco es pequeño y el proyectil grande o viceversa. Podemos, por tanto, considerar que la molécula proyectil se reduce a un punto en su centro y la molécula blanco ocupa la esfera total de exclusión, de radio d.

Consideremos ahora una capa delgada de gas de dimensiones L, L y Δx, como en la fig. 10-4. Esta capa contiene moléculas «blancos» (equivalentes) representadas por los círculos sombreados. Imaginemos ahora que un número muy grande N de moléculas «proyectiles», representadas por los puntos negros, se proyecta contra la cara superficial de la capa —como perdigones de una escopeta—, de tal forma que su distribución es completamente aleatoria. Si el espesor de la capa es tan pequeño que ninguna molécula «blanco» puede ocultarse tras otra, la capa presenta a las moléculas proyectiles el aspecto de la fig. 10-4.

La mayor parte de las moléculas proyectiles pasarán a través de la capa, pero algunas chocarán con las moléculas blanco. La relación entre el número de colisiones, ΔN, y el número total de moléculas proyectiles, N, es igual al cociente entre el área presentada por las moléculas blancos y el área total ofrecida por la capa:

$$\frac{\Delta N}{N} = \frac{\text{área blanco}}{\text{área total}}.$$

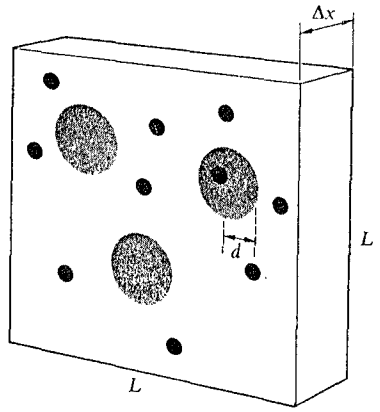


Fig. 10-4 Una delgada capa de gas de moléculas "blanco" bombardeada por moléculas "proyectiles".

El área blanco σ de una molécula simple (equivalente) es igual al área de un *círculo* de radio d o radio de exclusión:

$$\sigma = \pi d^2. \tag{10-8}$$

Esta área se denomina *sección eficaz de choque microscópica* de una molécula (equivalente). El área *blanco* total es igual al producto de esta sección eficaz por el número de moléculas blancos de la capa. Si existen $\mathbf{n}$ moléculas blancos por unidad de volumen, este número es $\mathbf{n}L^2\,\Delta x$, de modo que el área blanco total es

$$\mathbf{n}\sigma L^2\,\Delta x.$$

El área *total* de la capa es L^2, de modo que

$$\frac{\Delta N}{N} = \frac{\mathbf{n}\sigma L^2\,\Delta x}{L^2} = \mathbf{n}\sigma\,\Delta x. \tag{10-9}$$

La magnitud $\mathbf{n}\sigma$ se denomina *sección eficaz de choque macroscópica* de las moléculas (equivalentes). Como la densidad numérica $\mathbf{n}$ en el sistema MKS es el número de moléculas por metro cuadrado y la sección eficaz de choque σ es el número de metros cuadrados por molécula, la unidad del producto $\mathbf{n}\sigma$ es 1 metro cuadrado por metro cúbico ($1\ \text{m}^2\ \text{m}^{-3} = 1\ \text{m}^{-1}$). De un modo general, en cualquier sistema, la unidad de sección eficaz de choque macroscópica es la *recíproca* de una longitud y no una superficie.

En cada una de las ΔN colisiones se separa una molécula de su trayectoria original, o sea, se *dispersa* del haz disminuyendo el número de las que permanecen en éste. Interpretaremos, pues, ΔN, no como un «número de choques», sino como la *disminución* en el número N y escribiremos

$$\Delta N = -N\mathbf{n}\sigma\,\Delta x$$

o sea,

$$\frac{\Delta N}{N} = -\mathbf{n}\sigma\,\Delta x.$$

En realidad, N disminuye a saltos a medida que van chocando las distintas moléculas, pero si N es muy grande podemos considerarlo una función continua de x y escribir

$$\frac{dN}{N} = -\mathbf{n}\sigma\,dx.$$

Por tanto,

$$\ln N = -\mathbf{n}\sigma x + \text{constante}$$

y si $N = N_0$, cuando $x = 0$,

$$N = N_0 \exp(-\mathbf{n}\sigma x). \tag{10-10}$$

que se conoce como *ecuación de supervivencia* y representa el número de moléculas N procedentes de un número inicial N_0 que todavía no han realizado ningún choque después de recorrer una distancia x.

Introduciendo la expresión de N en la ecuación (10-9), resulta

$$\Delta N = N_0\mathbf{n}\sigma \exp(-\mathbf{n}\sigma x)\,\Delta x. \tag{10-11}$$

En esta ecuación, ΔN es el número de moléculas que realizan su primer choque después de haber recorrido una distancia comprendida entre x y $x + \Delta x$.

Calculemos ahora la distancia x media recorrida por un grupo de N_0 moléculas antes de que realicen su primer choque. Esta distancia media se conoce con el nombre de *recorrido libre medio* l. Para su cálculo, multiplicaremos x por el número de partículas ΔN que recorren la distancia x antes de chocar, sumaremos estos productos para todos los valores de x y dividiremos por el número total N_0. Reemplazando la suma por una integral, se obtiene

$$l = \frac{\sum x\,\Delta N}{N_0} = \mathbf{n}\sigma\int_0^\infty x \exp(-\mathbf{n}\sigma x)\,dx.$$

La integral definida es igual a $1/\mathbf{n}^2\sigma^2$, de tal modo que

$$l = \frac{1}{\mathbf{n}\sigma}, \tag{10-12}$$

y el recorrido libre medio es inversamente proporcional a la sección eficaz de choque macroscópica. Como la unidad de $\mathbf{n}\sigma$ es la inversa de la unidad de longitud, la unidad de recorrido libre medio es la unidad de longitud. Obsérvese que el recorrido libre medio no depende de la velocidad molecular.

El concepto de recorrido libre medio puede entenderse mejor imaginando un hombre que dispara balas al azar contra un bosque muy espeso. Todas las balas llegarán a chocar contra algún árbol, pero unas recorrerán mayores distancias que otras. Es fácil ver que la distancia media recorrida está en razón inversa a la densidad del bosque ($\mathbf{n}$) y al tamaño de los árboles (σ).

Una técnica experimental común, consiste en proyectar en un gas un haz de partículas (neutras o con carga eléctrica) y medir la cantidad N_0 y el número N que permanecen en el haz después de recorrer una distancia x. Se verifica que la disminución exponencial prevista por la ecuación (10-10) se cumple perfectamente y podemos invertir ahora el razonamiento que permitió deducir esta ecuación. Es decir, como N_0, N y x pueden medirse experimentalmente, la ecuación (10-10) puede resolverse para $\mathbf{n}\sigma$ o l y podemos considerar estas magnitudes *definidas* por esta ecuación, independientemente de cualquier teoría de colisiones moleculares.

Aunque las ecuaciones anteriores se han deducido considerando un haz de moléculas proyectadas en un gas, el recorrido libre medio es el mismo si se considera que el grupo está formado por moléculas de un gas que se mueven al azar entre las restantes moléculas, chocando contra ellas. El movimiento de una sola molécula es una trayectoria en zig-zag, como la indicada en la fig. 10-3 y esto explica por qué una molécula se aparta con relativa lentitud de un lugar dado, aunque su velocidad media sea muy grande.

Como ejemplo, supongamos que el diámetro molecular d es igual a 2×10^{-10} m. En condiciones normales, existen 3×10^{25} moléculas m^{-3} en un gas. La sección eficaz de choque macroscópico es, por tanto,

$$\mathbf{n}\sigma = \mathbf{n}\pi d^2 \approx 3 \times 10^{25} \times 3{,}14 \times 4 \times 10^{-20} \approx 40 \times 10^5\ \text{m}^{-1},$$

y el recorrido libre medio

$$l = \frac{1}{\mathbf{n}\sigma} \approx 2{,}5 \times 10^{-7}\ \text{m},$$

que es menor que la longitud de onda de la luz visible. La separación intermolecular media en condiciones normales es aproximadamente 3×10^{-9} m,

lo cual significa que el recorrido libre medio es mucho mayor que la separación intermolecular media y la fig. 10-3 no se ajusta pues a la realidad.

Como el número de moléculas por unidad de volumen, **n**, es inversamente proporcional a la presión, el recorrido libre medio crece a medida que la presión disminuye. Un sistema de «vacío» relativamente bueno reduce la presión a 10^{-3} Tor o sea, aproximadamente 10^{-6} atm. El recorrido libre medio es entonces un millón de veces superior que a la presión atmosférica o sea, del orden de 25 cm.

La teoría más completa del recorrido libre medio toma en cuenta el movimiento relativo de todas las moléculas de un gas, es decir, que tanto las moléculas «blancos» como las «proyectiles» están en movimiento. El único cambio en el resultado final es una modificación del coeficiente numérico del segundo miembro de la ecuación (10-12). La dependencia inversa del número de moléculas por unidad de volumen y de la sección eficaz de choque, permanece inalterada. En particular, si se supone que todas las moléculas tienen la misma velocidad,

$$l = \frac{3}{4}\frac{1}{\mathbf{n}\sigma} = \frac{0{,}75}{\mathbf{n}\sigma},$$

resultado obtenido por Clausius. Con la hipótesis de una distribución maxwelliana de velocidades (véase sección 12-2),

$$l = \frac{1}{\sqrt{2}}\frac{1}{\mathbf{n}\sigma} = \frac{0{,}707}{\mathbf{n}\sigma}.$$

No obstante, continuaremos utilizando el resultado más simple de la ecuación (10-12).

En la exposición anterior, tanto las moléculas blancos como las moléculas proyectiles se consideraban esferas rígidas idénticas, de diámetro d. A menudo, se quiere conocer el recorrido libre de un electrón que se mueve entre las moléculas neutras o ionizadas de un gas en un plasma o entre los iones fijos de un conductor metálico. El «diámetro» de un electrón es tan pequeño comparado con el de una molécula, que puede considerarse como puntual y la distancia de centro a centro en un choque (véase fig. 10-2) resulta $d/2$ en vez de d, siendo d el diámetro molecular. Además, las velocidades de los electrones son tan grandes comparadas con las velocidades de las moléculas, que éstas pueden suponerse en reposo y no necesita hacerse la corrección por velocidad relativa de los electrones. De las consideraciones anteriores, resulta para el *recorrido libre medio electrónico* l_e el valor

$$l_e = 4\frac{1}{\mathbf{n}\sigma}, \qquad (10\text{–}13)$$

en donde **n** es la densidad numérica de las *moléculas* y $\mathbf{n}\sigma$ la sección eficaz de choque macroscópica de los electrones contra las moléculas o iones.

En función del recorrido libre medio, la ecuación de supervivencia toma la forma

$$N = N_0 \exp(-\mathbf{n}\sigma x) = N_0 \exp(-x/l). \qquad (10\text{–}14)$$

La fig. 10-5 es la representación gráfica de esta ecuación, en la cual se expresa la relación sin dimensiones N/N_0 en función de x/l. La ordenada de la curva es la fracción de moléculas con caminos libres más largos que cualquier fracción del recorrido libre medio. Obsérvese que la fracción con recorridos libres mayores que el valor medio es exp (— 1), o sea, el 37 %, en tanto que el número con recorridos libres menores que el medio es del 63 %.

Un interesante aspecto de la teoría de la distribución de recorridos libres es que cada una de las N_0 moléculas consideradas originalmente no tienen porque estar iniciando un camino libre, tras haber efectuado un choque. Solamente separamos al azar una porción arbitraria de un gran número de moléculas en un instante cualquiera e inquirimos sobre su *futuro* sin averiguar su *pasado*. No obstante, a menudo interesa el pasado en vez del futuro. Es decir, podemos fijar nuestra atención en un grupo de moléculas en un instante dado y en vez de preguntar, como hicimos antes, qué distancia recorrerán por término medio antes de hacer su choque *próximo*, averiguar cuánto han recorrido, por término medio, desde su *último* choque. El mismo razonamiento usado antes muestra que esta distancia media es también el recorrido libre medio l y que la distribución de los recorridos libres «anteriores» es la misma que la distribución de los caminos «futuros». Por eso, cuando consideramos un gran número de moléculas de un gas en un instante cualquiera, la distancia media que deben recorrer antes del choque siguiente es igual a la distancia media que han recorrido desde su choque inmediatamente anterior y ambas distancias son iguales al recorrido libre medio l. En la sec-

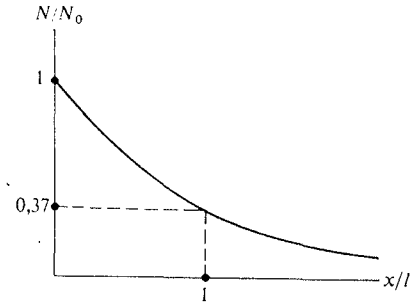


Fig. 10-5 Representación gráfica de la ecuación de supervivencia.

ción siguiente utilizaremos este hecho para calcular la distancia media por encima o por debajo de un plano en el cual las moléculas realizan su última colisión antes de cruzarlo.

Este resultado sugiere la siguiente interesante pregunta: Si la distancia media recorrida por las moléculas del grupo *antes* de considerarlo es l y la distancia media después es también l, ¿por qué el recorrido libre medio no es $2l$ en vez de l?

Otro importante concepto es el de *frecuencia de colisión* z o número medio de colisiones por unidad de tiempo que una molécula realiza con otras moléculas. En un intervalo de tiempo Δt, una molécula recorre una distancia media $\bar{v}\,\Delta t$ a lo largo de su trayectoria en zig-zag. El número medio de colisiones que realiza en este tiempo es $\bar{v}\,\Delta t/l$ y, por tanto, la frecuencia de colisión es

$$z = \frac{\bar{v}}{l} = \bar{v}\mathbf{n}\sigma. \tag{10-15}$$

A partir de los valores de $\bar{v}$, $\mathbf{n}$ y σ para las moléculas de oxígeno a la temperatura ambiente, resulta

$$z \approx 5{,}5 \times 10^9 \text{ colisiones s}^{-1}.$$

El *tiempo libre medio* τ o tiempo medio entre colisiones es igual al valor recíproco de la frecuencia de colisión z y, por tanto,

$$\tau = \frac{1}{z} = \frac{l}{\bar{v}} = \frac{1}{\bar{v}\mathbf{n}\sigma}. \tag{10-16}$$

Para las moléculas de oxígeno a temperatura ambiente,

$$\tau \approx \frac{1}{5{,}5 \times 10^9} \approx 1{,}8 \times 10^{-10} \text{ s}.$$

Los resultados anteriores constituyen la base de la teoría de la conducción metálica desarrollada por Drude* en 1900. Se supone que los electrones libres en un conductor metálico pueden considerarse como un gas ideal y su velocidad media aleatoria $\bar{v}$ es la misma que la de las moléculas de un gas de la misma masa a igual temperatura. (En el capítulo 13 veremos que esta hipótesis no es realmente buena.) Si la intensidad del campo eléctrico en el conductor es E, la fuerza F que actúa sobre cada electrón de carga negativa e

* Paul K. L. Drude, físico alemán (1863-1906).

es $F = eE$. Como resultado de esta fuerza los electrones poseen una aceleración a opuesta a la dirección del campo de magnitud

$$a = \frac{F}{m} = \frac{eE}{m}.$$

Sin embargo, los electrones no se aceleran indefinidamente debido a los choques con los iones metálicos fijos. Se admite que en cada choque un electrón queda en reposo y verifica una salida nueva, habiendo perdido toda memoria de su velocidad anterior. En el tiempo libre medio τ entre colisiones, un electrón adquiere una velocidad opuesta al campo igual a $a\tau$ y su velocidad media entre colisiones o velocidad de desplazamiento u, es

$$u = \frac{1}{2}a\tau = \frac{1}{2}\left(\frac{eE}{m}\right)\frac{l_c}{\bar{v}}.$$

Esta velocidad de desplazamiento se superpone a la velocidad «térmica» aleatoria, $\bar{v}$, pero en un conductor real es muy pequeña comparada con esta última. Obsérvese que en la expresión para el recorrido libre medio l_c, debemos usar la ecuación (10-13).

La densidad de corriente J en el metal (intensidad de corriente por unidad de sección transversal) es igual al producto de la densidad numérica $\mathbf{n}_e$ de los electrones por su carga e y por su velocidad de desplazamiento u:

$$J = \mathbf{n}_e e u = \left(\frac{n_e e^2 l_c}{2m\bar{v}}\right)E.$$

La resistividad ρ del metal se define por el cociente de la intensidad de campo E por la densidad de corriente J: $\rho = E/J$. Por tanto,

$$\rho = \frac{2m\bar{v}}{\mathbf{n}_e e^2 l_c}. \tag{10-17}$$

En un metal determinado a una temperatura dada, todas las magnitudes del segundo miembro de la ecuación anterior son constantes, de modo que la teoría de Drude predice que bajo estas condiciones la resistividad de un conductor metálico es una constante independiente de E. En otras palabras, que la densidad de corriente J es directamente proporcional a la intensidad de campo eléctrico E y el metal, de acuerdo con la experiencia, cumple la ley de Ohm.

Un enunciado más familiar de la ley de Ohm es que, a una temperatura determinada, la diferencia de potencial V entre dos puntos de un hilo con-

ductor es directamente proporcional a la corriente I que circula por el hilo, es decir, $V = IR$, en donde R es una constante independiente de I. La corriente total I en un conductor de área transversal constante A es $I = JA$. Si la longitud del conductor es L, la diferencia de potencial V entre sus extremos es $V = EL$, de modo que la ecuación $\rho J = E$ puede escribirse en la forma

$$\rho \frac{I}{A} = \frac{V}{L}$$

o sea,

$$V = \frac{\rho L}{A} I = IR,$$

en donde la *resistencia* $R = \rho L/A$.

En el capítulo 12 demostraremos que la velocidad media $\bar{v}$ aleatoria en un gas es proporcional a $T^{1/2}$ y, por tanto, la teoría predice que la resistividad ρ se incrementa con la raíz cuadrada de la temperatura. Sin embargo, la experiencia nos dice que la resistencia de los conductores metálicos crece linealmente con la temperatura creciente, por lo que la teoría de Drude dista mucho de ser perfecta.

10-4 COEFICIENTE DE VISCOSIDAD

En las tres secciones siguientes daremos un tratamiento elemental de tres propiedades de un gas descritas con el nombre genérico de *fenómenos de transporte*. Tales son la viscosidad, la conductividad térmica y el coeficiente de difusión y pueden explicarse en función del transporte a través de una superficie imaginaria dentro del gas, de la cantidad de movimiento, de la energía y de la masa, respectivamente. Consideremos en primer lugar el coeficiente de viscosidad.

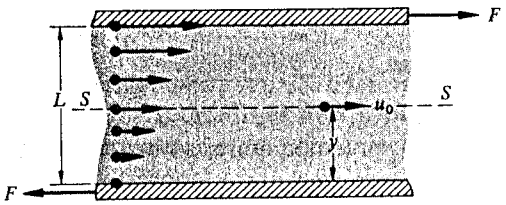


Fig. 10-6 Flujo viscoso entre una placa inferior en reposo y una placa superior móvil.

A primera vista resulta contradictorio que un gas formado por moléculas ampliamente separadas que chocan elásticamente entre sí, presente el fenómeno de la viscosidad o fricción interna. Sin embargo, todo gas real es viscoso y, como demostraremos, esta propiedad es otra consecuencia necesaria de nuestro modelo simple y no requiere la asignación de nuevas propiedades a las moléculas.

La fig. 10-6 representa una porción de dos grandes placas separadas por una capa de gas de espesor L. Debido a la viscosidad del gas, debe ejercerse una fuerza F sobre la placa superior para arrastrarla hacia la derecha a velocidad constante respecto a la placa inferior en reposo. (Una fuerza igual y opuesta debe ejercerse sobre la placa inferior para mantenerla en reposo.) Las moléculas de la capa de gas poseen una componente de la velocidad hacia delante u que crece uniformemente con la distancia y por encima de la placa inferior. El *coeficiente de viscosidad* del gas η está definido por la ecuación

$$\frac{F}{A} = \eta \frac{du}{dy}, \tag{10–18}$$

en donde A es el área de una cualquiera de las placas y du/dy es el *gradiente de velocidad* en ángulo recto con las placas.

En el sistema MKS la unidad de F/A es el newton por metro cuadrado y la unidad del gradiente de velocidad du/dy es el metro por segundo, por metro. Por tanto, la unidad del coeficiente de viscosidad η es el newton por metro cuadrado, por metro y por segundo por metro, lo cual se reduce a 1 N s m^{-2}. La unidad cgs correspondiente es 1 dina s cm^{-2} y se denomina 1 *poise* en honor de Poiseuille*. (1 poise = 10 N s m^{-2}.)

La velocidad hacia delante u de las moléculas se superpone a sus grandes velocidades aleatorias, de modo que el gas no está en equilibrio termodinámico. Sin embargo, en la mayor parte de los problemas prácticos las velocidades aleatorias son mucho más grandes que cualquier velocidad asociada al movimiento de la masa, de modo que podemos emplear los resultados previamente deducidos para un estado de equilibrio.

La línea de trazos S-S de la fig. 10-6 representa una superficie imaginaria dentro del gas a una altura arbitraria y por encima de la placa inferior. Debido a los movimientos aleatorios existe un flujo molecular Φ a través de la superficie indicada por la línea de trazos, tanto desde arriba como desde abajo. Supondremos que en su último choque, antes de cruzar la superficie, cada molécula adquiere una velocidad de flujo, hacia la derecha, correspondiente a la altura a que se efectuó el choque. Como la velocidad de flujo, por encima de la superficie de trazos, es mayor que debajo de ella, las moléculas que la cruzan procedentes de arriba transportan una cantidad de movimiento mayor (hacia la derecha) a través de la superficie, que las moléculas que la

* Jean-Louis M. Poiseuille, físico francés (1799-1869).

cruzan procedentes de abajo. Resulta, pues, un cierto transporte de cantidad de movimiento a través de la superficie y por el segundo principio de Newton de la dinámica, podemos igualar la cantidad de movimiento transportada en unidad de tiempo, por unidad de superficie, con la fuerza viscosa, por unidad de superficie.

Así, pues, la viscosidad de un gas no se debe a fuerzas de «rozamiento» entre sus moléculas, sino a que transportan cantidad de movimientos a través de una superficie como consecuencia de su movimiento térmico desordenado. El proceso es análogo al de dos vagones abiertos cargados de carbón que se mueven en el mismo sentido, en vías paralelas, a velocidades ligeramente diferentes, habiendo en cada vagón una cuadrilla de obreros, cada uno de los cuales lanza paladas de carbón de un vagón a otro. Los vagones del tren más lento son golpeados por trozos de carbón que cruzan algo más rápidos que el vagón, lo que da como resultado una fuerza en el tren, hacia adelante. Inversamente resulta una fuerza hacia atrás sobre el tren más rápido y el efecto es el mismo que si los vagones estuvieran rozándose y ejerciendo fuerza a través de un mecanismo de rozamiento por deslizamiento.

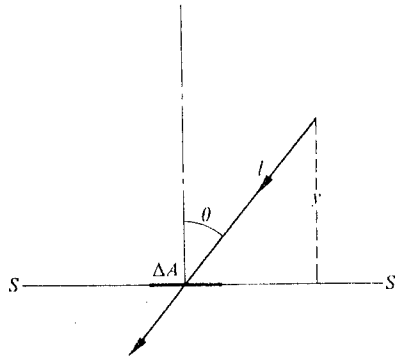


Fig. 10-7 El último recorrido libre antes de que la molécula cruce la superficie comenzó a una distancia $y = l \cos \theta$ de la superficie.

Calculemos primero la altura media $\bar{y}$ por encima (o por debajo) de la superficie a la cual una molécula realiza el último choque antes de cruzar. En la sección 9-3 se suponía que las moléculas eran puntos geométricos y que todas las moléculas $\theta\phi v$ del cilindro oblicuo de la fig. 9-2 alcanzaban el área ΔA sin haber realizado una sola colisión. Esto no puede ser correcto, pues, por término medio, cada molécula recorre sólo una distancia l sin chocar con otra molécula. Estas colisiones moleculares no afectan al flujo *total* de moléculas $\theta\phi v$ que llegan a la superficie, pues por cada colisión que separa una molécula $\theta\phi v$ del número originalmente existente en el cilindro, se producirá otra colisión que da lugar a una molécula $\theta\phi v$ esencialmente en el mismo punto. Sin embargo, como se explicó en la sección anterior, las moléculas que llegan a la superficie, por término medio habrán iniciado sus últimos recorridos libres antes de alcanzar la superficie a una distancia l de ella. La distancia *perpendicular* y desde la superficie, para cualquier molécula θ (véase fig. 10-7) es $y = l \cos \theta$. El valor medio de y, o $\bar{y}$, se determina multiplicando $l \cos \theta$ por el flujo $\Delta\Phi_\theta$, sumando para todos los valores de θ y dividiendo por el flujo total Φ. Si en la ecuación (9-6) reemplazamos $\sum v\mathbf{n}_v$ por $\bar{v}\mathbf{n}$,

$$\Delta\Phi_\theta = \frac{1}{2}\bar{v}\mathbf{n} \operatorname{sen}\theta \cos\theta \, \Delta\theta;$$

y según la ecuación (9-11),

$$\Phi = \frac{1}{4}\bar{v}\mathbf{n}.$$

Por tanto, reemplazando $\Delta\theta$ por $d\theta$ e integrando respecto a θ desde cero a $\pi/2$,

$$\bar{y} = \frac{\frac{1}{2}\bar{v}\mathbf{n}l\int_0^{\pi/2} \operatorname{sen}\theta \cos^2\theta \, d\theta}{\frac{1}{4}\bar{v}\mathbf{n}} = \frac{2}{3}l. \qquad (10\text{–}19)$$

Es decir, por término medio, una molécula que cruza la superficie realiza su última colisión antes del cruce a una distancia igual a dos tercios de un recorrido libre medio por encima (o por debajo) de la superficie.

Sea u_0 la velocidad de la masa del gas hacia adelante en el plano S-S. A una distancia $2l/3$ por encima de la superficie, esta velocidad será

$$u = u_0 + \frac{2}{3}l\frac{du}{dy},$$

ya que el gradiente de velocidad du/dy puede considerarse constante en una distancia del orden de un recorrido libre. La cantidad de moviminto hacia adelante de una molécula con esta velocidad es

$$mu = m\left(u_0 + \frac{2}{3}l\frac{du}{dy}\right).$$

Por lo tanto, la cantidad de movimiento total $\vec{G}\downarrow$ en el sentido de circulación, transportado a través de la superficie, por unidad de superficie y por

unidad de tiempo, por las moléculas que cruzan la superficie desde arriba, es el producto de la cantidad de movimiento *mu* por el flujo *total* Φ:

$$\vec{G}\downarrow = \frac{1}{4}\mathbf{n}m\bar{v}\left(u_0 + \frac{2}{3}l\frac{du}{dy}\right).$$

Análogamente, la cantidad de movimiento total transportada a través de la superficie por las moléculas que la cruzan de abajo a arriba, es

$$\vec{G}\uparrow = \frac{1}{4}\mathbf{n}\bar{v}m\left(u_0 - \frac{2}{3}l\frac{du}{dy}\right).$$

El transporte total de cantidad de movimiento por unidad de superficie y por unidad de tiempo, es la diferencia entre los dos valores anteriores o sea,

$$\vec{G} = \frac{1}{3}\mathbf{n}m\bar{v}l\frac{du}{dy} \qquad (10\text{–}20)$$

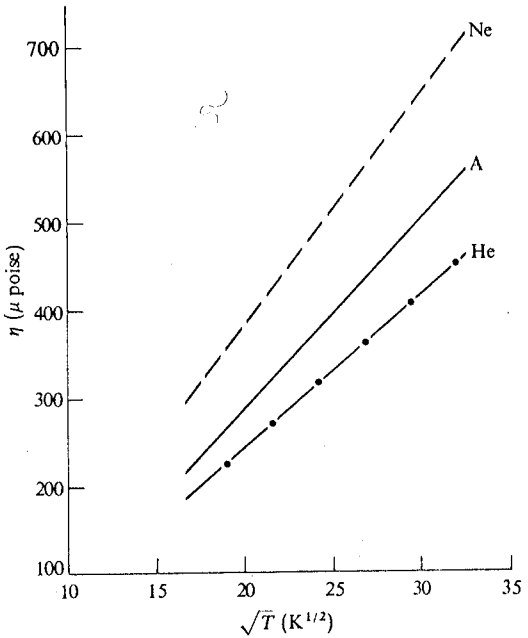


Fig. 10-8 La viscosidad del helio, argon y neon es casi una función lineal de $\sqrt{T}$.

Tabla 10-1 Valores del camino libre medio y diámetros moleculares de algunos gases, determinados a partir de mediciones de la viscosidad. Los valores de l y d de esta tabla se calcularon utilizando la ecuación (10-13) para l.

Gas	η (15°C) (N s m^{-2})	l (15°C, 1 atm) (m)	d (m)
He	19,4 × 10^{-6}	18,6 × 10^{-8}	2,18 × 10^{-10}
Ne	31,0	13,2	2,60
A	22,0	6,66	3,64
H_2	8,71	11,8	2,74
N_2	17,3	6,28	3,76
O_2	20,0	6,79	3,60
CO_2	14,5	4,19	4,60
NH_3	9,7	4,51	4,44
CH_4	10,8	5,16	4,14

y, por el segundo principio de la dinámica de Newton, esta cantidad es igual a la fuerza viscosa por unidad de superficie. Por lo tanto, comparando con la definición del coeficiente de viscosidad de la ecuación (10-18), obtenemos:

$$\eta = \frac{1}{3}\mathbf{n}m\bar{v}l = \frac{1}{3}\frac{m\bar{v}}{\sigma}. \qquad (10\text{–}21)$$

Una inesperada conclusión de este resultado es que *la viscosidad de un gas es independiente de la presión* o de la densidad y es función exclusiva de la temperatura, por la dependencia de $\bar{v}$ con T. La experiencia, por otra parte, comprueba este resultado, excepto a muy bajas presiones, cuando el recorrido libre medio es del orden de las dimensiones del aparato. No debe esperarse que la teoría anterior se cumpla en estas condiciones en que una molécula rebota de una pared a otra sin efectuar un gran número de choques en el camino.

En la sección 12-2 veremos que la velocidad media $\bar{v}$ viene dada por

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8}{\pi}\frac{kT}{m}},$$

de modo que

$$\eta = \frac{1}{3}\frac{m\bar{v}}{\sigma} = \frac{1}{3}\sqrt{\frac{8k}{\pi}}\frac{\sqrt{mT}}{\sigma}. \qquad (10\text{–}22)$$

Así, para las moléculas de una determinada especie, la teoría predice que η es proporcional a $\sqrt{T}$ y para distintas especies a una temperatura determinada, es proporcional a $\sqrt{m}/\sigma$.

La fig. 10-8 muestra algunos valores experimentales de las viscosidades del helio, neon y argon, representados en función de $\sqrt{T}$. Las gráficas son líneas casi rectas, pero medidas precisas muestran que se curvan ligeramente hacia arriba, indicando que la viscosidad crece con la temperatura a un ritmo algo superior al previsto por la teoría de las «esferas rígidas». Esto puede aplicarse considerando que las esferas que representan las moléculas no son verdaderamente rígidas y que una «colisión» se asemeja más al choque entre dos pelotas blandas de tenis que al equivalente entre dos bolas de billar. Cuanto más elevada es la temperatura, mayor es la energía cinética molecular media y más se «aplastan» las moléculas en una colisión. Así, la distancia centro a centro en un choque y la correspondiente sección eficaz de choque σ, serán tanto menores cuanto más alta sea la temperatura, con el correspondiente incremento de η.

Dada la dependencia de la viscosidad con la sección eficaz σ, la ecuación (10-22) es realmente una de las relaciones utilizadas para «medir» las secciones eficaces de colisión y los diámetros d de las esferas rígidas correspondientes. En la tabla 10-1 se consignan algunos valores de d calculados por mediciones de la viscosidad.

10-5 CONDUCTIVIDAD TÉRMICA

La conductividad térmica de un gas puede estudiarse de igual manera que la viscosidad. Supongamos que las placas superior e inferior de la fig. 10-6 se encuentran en reposo pero a diferentes temperaturas, de modo que existe en el gas un *gradiente de temperatura* en vez de un gradiente de velocidad. (Es difícil evitar que el flujo de calor conductivo en un gas no se desvirtúe por corrientes de convección. La capa de gas debe ser delgada y la placa superior ha de estar a una temperatura más alta que la inferior.) Si dT/dy es el gradiente de temperatura normal a una superficie dentro del gas, la conductividad térmica λ se define por la ecuación

$$H = -\lambda \frac{dT}{dy}, \tag{10-23}$$

en donde H es el flujo o corriente de calor por unidad de área y por unidad de tiempo a través de la superficie. El signo negativo se debe a que si dT/dy es positivo, el flujo de calor se dirige hacia abajo y es negativo.

En el sistema MKS la unidad de H es 1 joule por metro cuadrado y por segundo y la unidad del gradiente de temperatura dT/dy es 1 kelvin por metro.

La unidad de conductividad térmica λ es, por tanto, 1 joule por metro cuadrado por segundo, por metro por kelvin, cuya expresión se reduce a 1 J m^{-1} s^{-1} K^{-1}.

Desde el punto de vista molecular consideramos la conductividad térmica de un gas como el resultado del flujo neto de *energía cinética molecular* a través de una superficie. La energía cinética *total* por mol de las moléculas de un gas ideal, es simplemente su energía interna u, que a su vez es igual a $c_v T$. La energía cinética media de una sola molécula es, por tanto, $c_v T$ dividido por el número de Avogadro, N_A, y si definimos una «capacidad calorífica molecular» c_v^* como $c_v^* = c_v/N_A$, la energía cinética molecular media es $c_v^* T$.

Supongamos, como antes, que cada molécula que cruza la superficie realizó su última colisión a una distancia $2l/3$ por encima o por debajo de la misma y que su energía cinética corresponde a la temperatura a dicha distancia. Si T_0 es la temperatura en la superficie S-S, la energía cinética de una molécula a una distancia $2l/3$ por debajo de la superficie es

$$c_v^* T = c_v^* \left(T_0 - \frac{2}{3} l \frac{dT}{dy} \right).$$

La energía transportada en dirección hacia arriba por unidad de área y por unidad de tiempo es igual al producto de esta magnitud por el flujo molecular Φ:

$$H\uparrow = \frac{1}{4} n \bar{v} c_v^* \left(T_0 - \frac{2}{3} l \frac{dT}{dy} \right).$$

Del mismo modo, la energía transportada por las moléculas que cruzan desde arriba hacia abajo es

$$H\downarrow = \frac{1}{4} n \bar{v} c_v^* \left(T_0 + \frac{2}{3} l \frac{dT}{dy} \right).$$

El transporte neto por unidad de área y de tiempo que identificamos con la corriente calorífica H, es

$$H = -\frac{1}{3} n \bar{v} c_v^* l \frac{dT}{dy} \tag{10-24}$$

y por comparación con la ecuación (10-23) resulta para la conductividad térmica λ el valor

$$\lambda = \frac{1}{3} n \bar{v} c_v^* l = \frac{1}{3} \frac{\bar{v} c_v^*}{\sigma}. \tag{10-25}$$

Así pues, la conductividad térmica, igual que la viscosidad, tiene que ser independiente de la densidad. Este resultado está también de acuerdo con los experimentos realizados a presiones tan bajas que el recorrido libre medio se hace del mismo orden de magnitud que las dimensiones del recinto.

El cociente entre la conductividad térmica y la viscosidad es

$$\frac{\lambda}{\eta} = \frac{c_v^*}{m} = \frac{c_v}{mN_A} = \frac{c_v}{M}$$

y

$$\frac{\lambda M}{\eta c_v} = 1, \tag{10-26}$$

en donde M es el peso molecular del gas. Por tanto, la teoría predice que para todos los gases esta combinación de propiedades experimentales debe ser igual a la unidad. En la tabla 10-2 se dan algunos valores para su comparación. El cociente tiene el orden correcto de magnitud, pero vemos de nuevo que el modelo de esfera rígida para las moléculas es inadecuado.

Tabla 10-2 Valores de la conductividad térmica λ, peso molecular M, viscosidad η y calor específico c_v de algunos gases, así como del cociente de la ecuación (10-26).

Gas	$\lambda(0°C)$ (J m^{-1} s^{-1} K^{-1})	M (kg kilomol^{-1})	$\eta(0°C)$ (N s m^{-2})	c_v (J kilomol^{-1} K^{-1})	$\frac{\lambda M}{\eta c_v}$
He	0,141	4,003	18,6 × 10^{-6}	12,5 × 10^3	2,43
Ne	0,0464	20,18	29,7	12,7	2,48
A	0,163	39,95	21,3	12,5	2,45
H_2	0,168	2,016	8,41	20,1	2,00
N_2	0,241	28,02	16,6	20,9	1,95
O_2	0,245	32,00	19,2	21,0	1,94
CO_2	0,145	44,01	13,7	28,8	1,62
NH_3	0,218	17,03	9,2	27,6	1,46
CH_4	0,305	16,03	10,3	27,4	1,73
Aire	0,241	29,	17,2	20,9	1,94

10-6 DIFUSIÓN

El recipiente de la fig. 10-9 está dividido por un tabique que separa dos gases diferentes A y B a la misma temperatura y presión, de modo que el número de moléculas por unidad de volumen es el mismo a ambos lados. Si se retira el tabique no hay movimiento de masa del gas en ninguna dirección, pero tras haber transcurrido un tiempo suficiente se encuentra que ambos

gases están uniformemente distribuidos por todo el volumen. Este fenómeno, que trae como resultado la mutua penetración de los gases, se llama *difusión*. No está restringido a gases; se produce también con líquidos y sólidos. La difusión es una consecuencia del movimiento molecular desordenado y se produce cada vez que existe un *gradiente de concentración* de cualquier especie molecular, es decir, cuando el número de partículas por unidad de volumen es diferente a ambos lados de una superficie. Puede describirse el fenómeno como un transporte de *materia* (es decir, de moléculas) a través de la superficie.

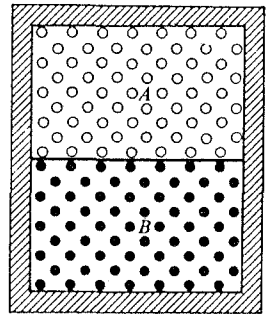


Fig. 10-9 Recipiente que contiene dos gases distintos separados por un tabique.

El fenómeno de la difusión puede complicarse por el hecho de que cuando hay más de un tipo de moléculas, las velocidades de difusión de uno en otro gas no son iguales. Podemos simplificar el problema y extraer las ideas esenciales considerando la difusión de moléculas de una única especie en otras de la misma especie, fenómeno conocido como *autodifusión*.

Si todas las moléculas fueran *exactamente* iguales, cualquier cálculo de autodifusión entre ellos sólo tendría interés teórico, puesto que no hay ningún método experimental que permita distinguir las moléculas que se difunden de las otras. Sin embargo, moléculas cuyos átomos son isótopos del mismo elemento o moléculas cuyos núcleos son radiactivos, difieren sólo en su estructura nuclear y son esencialmente idénticos en lo que se refiere a su sección eficaz de choque. (Sus energías cinéticas medias difieren ligeramente debido a la diferencia de masa.) Es, pues, posible «marcar» ciertas moléculas, de modo que puedan distinguirse de las demás y tratar en cambio el problema de la difusión como si las moléculas fueran todas iguales.

Consideremos una superficie imaginaria horizontal S-S dentro del recipiente de la fig. 10-9 en cierta etapa del proceso de difusión. El recipiente contiene una mezcla de moléculas por unidad de volumen, igual en todos los

puntos, de modo que la presión es uniforme. Supongamos que también la temperatura es uniforme y que $\mathbf{n}^*$ sea el número de moléculas marcadas, por unidad de volumen, en cualquier punto. Haremos la hipótesis de que $\mathbf{n}^*$ es sólo función de y, siendo el eje y normal a la superficie S-S. Si $d\mathbf{n}^*/dy$ es positivo, el flujo hacia abajo de las moléculas marcadas a través de la superficie es superior al flujo hacia arriba. Si Γ representa el flujo neto de las moléculas marcadas a través de la superficie por unidad de tiempo y por unidad de área, *el coeficiente de autodifusión* D se define por la ecuación

$$\Gamma = -D\frac{d\mathbf{n}^*}{dy}. \tag{10–27}$$

El signo negativo se debe a que si $d\mathbf{n}^*/dy$ es positivo, el flujo neto Γ es hacia abajo y negativo.

En el sistema MKS la unidad de Γ es 1 molécula por metro cuadrado por segundo y la unidad del gradiente de concentración $d\mathbf{n}^*/dy$ es 1 molécula por metro cúbico por metro. La unidad del coeficiente de difusión D es, por tanto, 1 molécula por metro cuadrado por segundo, dividido por 1 molécula por metro cúbico por metro, lo cual se reduce a 1 $m^2\ s^{-1}$.

Supongamos como anteriormente que cada molécula realiza su última colisión antes de cruzar la superficie a una distancia normal a ésta e igual a $2l/3$. Si $\mathbf{n}_0^*$ es el número de moléculas marcadas por unidad de volumen en la superficie S-S, el número que existe por unidad de volumen a una distancia $2l/3$ por debajo de la superficie es

$$\mathbf{n}^* = \mathbf{n}_0^* - \frac{2}{3}l\frac{d\mathbf{n}^*}{dy}.$$

En la expresión deducida previamente para el flujo Φ, debemos reemplazar $\mathbf{n}$ por $\mathbf{n}^*$ y el flujo hacia arriba $\Gamma\uparrow$ es entonces

$$\Gamma\uparrow = \frac{1}{4}\bar{v}\left(\mathbf{n}_0^* - \frac{2}{3}l\frac{d\mathbf{n}^*}{dy}\right).$$

De igual forma, el flujo hacia abajo es

$$\Gamma\downarrow = \frac{1}{4}\bar{v}\left(\mathbf{n}_0^* + \frac{2}{3}l\frac{d\mathbf{n}^*}{dy}\right).$$

El flujo neto es la diferencia entre ambos o sea,

$$\Gamma = -\frac{1}{3}\bar{v}l\frac{d\mathbf{n}^*}{dy}. \tag{10–28}$$

Comparando con la ecuación (10-24), resulta

$$D = \frac{1}{3}\bar{v}l = \frac{1}{3}\frac{\bar{v}}{\mathbf{n}\sigma}, \tag{10–29}$$

en donde $\mathbf{n}$ es el número *total* de moléculas por unidad de volumen.

El fenómeno de la difusión a través de poros capilares de un material cerámico es uno de los métodos empleados para separar los isótopos U^{235} y U^{238}. El uranio natural se convierte primero en el gas hexafluoruro de uranio, F_6U, y la mezcla de isótopos fluye por difusión a través de una barrera porosa. El fenómeno es más complicado que el caso simple descrito aquí, porque el camino libre ya no es pequeño frente a las dimensiones de los capilares y los choques con las paredes resultan un factor importante. Sin embargo, podemos ver cualitativamente que, debido a la masa algo menor de U^{235}, comparada con la de U^{238}, la velocidad media $\bar{v}$ de las moléculas de hexafluoruro que contienen U^{235} debe ser ligeramente mayor que en las otras. El coeficiente de difusión es también un poco mayor, de modo que este componente está ligeramente enriquecido en el gas que se ha difundido a través de los poros.

El funcionamiento de un reactor nuclear depende también del fenómeno de la difusión. Los neutrones en un reactor se comportan como un gas que se genera continuamente en el mismo por el proceso de fisión y que se difunde a su través y eventualmente escapa por la superficie. Para que el reactor funcione satisfactoriamente, se requiere que la generación de neutrones sea por lo menos tan grande como su pérdida por difusión, más las pérdidas debidas a los choques en que se absorban neutrones.

10-7 RESUMEN

Comparemos los tres resultados obtenidos en las secciones precedentes. Escribamos las ecuaciones (10-20), (10-24) y (10-28) en la forma

$$\vec{G} = \left(\frac{1}{3}\mathbf{n}\bar{v}l\right)\frac{d(mu)}{dy},$$

$$H = -\left(\frac{1}{3}\mathbf{n}\bar{v}l\right)\frac{d(c_v^*T)}{dy},$$

$$\Gamma = -\left(\frac{1}{3}\mathbf{n}\bar{v}l\right)\frac{d(\mathbf{n}^*/\mathbf{n})}{dy}.$$

La última ecuación se obtiene multiplicando numerador y denominador de la ecuación (10-26) por $\mathbf{n}$.

El producto (mu) de la primera ecuación es *la cantidad de movimiento* de una molécula de gas; el producto ($c_v^* T$) de la segunda es la *energía cinética* de una molécula y el cociente ($\mathbf{n}^*/\mathbf{n}$) de la tercera es la *concentración* de moléculas marcadas.

Las expresiones correspondientes para los coeficientes de viscosidad, de conductividad térmica y de autodifusión son:

$$\eta = \frac{1}{3}\mathbf{n}m\bar{v}l = \frac{1}{3}\frac{\bar{v}m}{\sigma},$$

$$\lambda = \frac{1}{3}\mathbf{n}c_v^*\bar{v}l = \frac{1}{3}\frac{\bar{v}c_v^*}{\sigma},$$

$$D = \frac{1}{3}\bar{v}l = \frac{1}{3}\frac{\bar{v}}{\mathbf{n}\sigma}.$$

PROBLEMAS

10-1 ¿Cómo se modifican las hipótesis de la teoría cinética expresada en la sección 9-2 al desarrollar la ecuación de estado de Hirn y la de van der Waals?

10-2 La temperatura crítica del CO_2 es 31,1°C y la presión crítica 73 atm. Suponiendo que el CO_2 cumple la ecuación de van der Waals: (a) demostrar que la densidad crítica del CO_2 es 0,34 g cm^{-3}; (b) demostrar que el diámetro de una molécula de CO_2 es $3{,}2 \times 10^{-10}$ m.

10-3 Utilizando los datos del problema anterior: (a) determinar la sección eficaz de colisión microscópica de una molécula de CO_2. (b) Si un kilomol de CO_2 ocupa 10 m^3, determinar el recorrido libre medio de las moléculas de CO_2. (c) Si la velocidad media de las moléculas de CO_2 es 500 m s^{-1}, determinar el número medio de colisiones realizadas por molécula en un segundo.

10-4 Determinar la dependencia con la presión a temperatura constante del recorrido libre medio y de la frecuencia de colisión.

10-5 Un haz de moléculas de radio 2×10^{-10} m choca contra un gas formado por moléculas de radio 3×10^{-10} m. Existen 10^{24} moléculas de gas por m^3. Determinar: (a) el radio de exclusión; (b) la sección eficaz de colisión microscópica; (c) la sección eficaz de colisión macroscópica; (d) la fracción del haz dispersa por unidad de distancia recorrida en el gas; (e) la cantidad de moléculas que quedan en el haz una vez ha recorrido éste 10^{-6} m en el gas; (f) la distancia que el haz recorre en el gas antes de que desaparezcan de él la mitad de las moléculas; (g) el recorrido libre medio del haz en el gas.

10-6 Un grupo de moléculas de oxígeno inician sus caminos libres simultáneamente. La presión es tal que el recorrido libre medio es 3 cm. ¿Después de cuánto tiempo quedará aún la mitad del grupo, es decir, la mitad del grupo no habrá efectuado aún ningún choque? Suponer que todas las moléculas tienen velocidad igual a la velocidad cuadrática media y que la temperatura es 300 K.

10-7 Unos bolos con diámetro eficaz de 10 cm se colocan al azar en una pista con una densidad media de 10 bolos por metro cuadrado. Contra ellos se lanza un gran

número de bolas de 10 cm de diámetro. (a) ¿Qué relación existe entre el recorrido libre medio de una bola y la distancia media entre bolos? (b) ¿Qué fracción de las bolas recorren por lo menos 3 metros sin chocar contra un bolo?

10-8 El recorrido libre medio de cierto gas es 5 cm. Consideremos 10 000 caminos libres medios. ¿Cuántos son más largos que: (a) 5 cm, (b) 10 cm (c) 20 cm? (d) ¿Cuántos son más largos que 3 cm, pero menores que 5 cm? (e) ¿Cuántos están comprendidos entre 4,5 y 5,5 cm de longitud? (f) ¿Cuántos están entre 4,9 y 5,1 cm de longitud? (g) ¿Cuántos tienen exactamente 5 cm de longitud?

10-9 Se efectúa un gran número de tiradas con un solo dado. (a) ¿Cuál es el número medio de tiradas entre dos salidas del seis? En cualquier momento del proceso, ¿cuál es el número medio de tiradas (b) antes de la siguiente aparición de un seis?, (c) ¿desde la última aparición de un seis? (d) ¿Cómo responderíamos a la cuestión planteada en la sección 10-3, es decir, por qué el recorrido libre medio es l y no $2l$?

10-10 El recorrido libre medio de un átomo de helio en gas helio en condiciones normales es 20×10^{-8} m. ¿Cuál es el radio de un átomo de helio?

10-11 Se proyecta un haz de electrones desde un cañón electrónico a un gas a una presión P y el número que queda en el haz a la distancia x del cañón se determina haciendo chocar el haz contra una placa colectora y midiendo la corriente de la placa. La corriente de electrones emitida por el cañón tiene una intensidad de 100 μA y la corriente del colector cuando $x = 10$ cm y $P = 100$ N m^{-2} (alrededor de 1 Tor) tiene 37 μA. (a) ¿Cuál es el recorrido libre medio de los electrones? (b) ¿Qué intensidad de corriente se obtendría en el colector si la presión se redujera a 50 N m^{-2}?

10-12 Una molécula de oxígeno simplemente ionizada inicia un camino libre en una dirección normal a un campo eléctrico de intensidad 10^4 V m^{-1}. La presión es de una atmósfera y la temperatura de 300 K. (a) Calcular la distancia recorrida en la dirección del campo en un tiempo igual al que se precisa para recorrer el camino libre medio. (b) ¿Cuál es la razón del recorrido libre medio a esa distancia? (c) ¿Cuál es la velocidad media en la dirección del campo? (d) ¿Cuál es la razón de la velocidad cuadrática media a esa velocidad? (e) ¿Cuál es la razón de la energía de agitación térmica a la energía entregada por el campo en un camino libre medio?

10-13 La resistencia de un alambre de cobre de 2 m de longitud y 0,01 cm de diámetro es de 3 Ω. La densidad del cobre es $8{,}9 \times 10^3$ kg m^{-3} y su peso atómico 64. (a) Determinar el recorrido libre medio τ entre los choques de los electrones con los núcleos iónicos de cobre. (b) Determinar el recorrido libre medio de los electrones suponiendo que para un electrón, $\bar{v}$ viene dada por $(8kT/\pi m)^{1/2}$. ¿A cuántas distancias atómicas equivale este resultado, suponiendo que el cobre es cúbico? (c) Determinar la relación entre el diámetro de los núcleos iónicos de cobre y la distancia atómica. [Las partes (b) y (c) no dan respuestas correctas porque las velocidades electrónicas son aproximadamente 10^3 veces mayores que las obtenidas por $(8kT/\pi m)^{1/2}$, sección 13-6.] (d) Determinar el tiempo medio que tarda un electrón en recorrer la longitud del alambre cuando la corriente que le atraviesa es de 0,333 A.

10-14 Los satélites se mueven en una región donde el recorrido libre medio de las partículas es muy superior al tamaño propio del cuerpo. Demostrar que la fuerza

por unidad de área de un satélite a causa de este gas enrarecido es $4nmv^2/3$, en donde n es la densidad numérica de partículas en la atmósfera, m su masa y v la velocidad del satélite. [*Sugerencia:* Como la velocidad del satélite es muy superior a la velocidad del sonido, suponer que el satélite se mueve a través de una nube estacionaria de partículas.]

10-15 Calcular el coeficiente de fricción de un disco que se desliza por un colchón de aire a la velocidad de 1 m s^{-1}. El diámetro del disco es 0,1 m y su masa 0,3 kg. Suponer que se desliza 10^{-4} m por encima del colchón. El diámetro de una molécula de nitrógeno es, aproximadamente, 4×10^{-10} m.

10-16 En la tabla siguiente se dan los valores de la viscosidad del dióxido de carbono a varias temperaturas. (a) Calcular la razón $\eta/\sqrt{T}$ a cada temperatura y (b) determinar el diámetro de la molécula de CO_2. (c) Comparar ese diámetro con el de los gases A y Ne tomados de la fig. 10-8.

t °C	−21	0	100	182	302
η (μP = μg m^{-1} s^{-1})	12,9	14,0	18,6	22,2	26,8

10-17 (a) Deducir una expresión para la dependencia de la temperatura de la conductividad térmica de un gas ideal. (b) Calcular la conductividad térmica del helio (considerado como gas ideal) a 300 K.

10-18 (a) A partir de los datos de la tabla 10-2 determinar el coeficiente de autodifusión del helio en condiciones normales por dos caminos distintos. (b) ¿Cómo depende el coeficiente de autodifusión de la presión a temperatura constante, de la temperatura a presión constante y de la masa de la partícula que se difunde?

10-19 Un tubo de 2 m de longitud y 10^{-4} m^2 de sección transversal contiene CO_2 a presión atmosférica y a temperatura de 300 K. La mitad de las moléculas de CO_2 contienen el isótopo radiactivo del carbono C^{14}. En el instante $t = 0$, todas las moléculas del extremo izquierdo del tubo contienen el isótopo radiactivo y el número de tales moléculas por unidad de volumen decrece uniformemente hasta el valor cero en el otro extremo del tubo. (a) ¿Cuál es el gradiente de concentración inicial de las moléculas radiactivas? (b) Inicialmente, ¿cuántas moléculas radiactivas cruzan, por segundo, una sección recta del tubo en su punto medio, de izquierda a derecha? (c) ¿Cuántas la atravesarán de derecha a izquierda? (d) ¿Cuál es la velocidad de difusión inicial de moléculas radiactivas a través de la sección recta expresada en moléculas por segundo y en microgramos por segundo?

10-20 Teniendo en cuenta que en condiciones normales la densidad del aire es 1,29 kg m^{-3}, $\bar{v} = 460$ ms^{-1} y $l = 6{,}4 \times 10^{-8}$ m, determinar los coeficientes de: (a) viscosidad, (b) difusión y (c) conductividad térmica. Suponer que el aire es un gas ideal diatómico.

10-21 En un gas ideal a temperatura constante existe un pequeño gradiente de presión uniforme, de modo que se produce un flujo de masa en la dirección del gradiente. Utilizando el concepto del recorrido libre medio, demostrar que el flujo de masa por unidad de tiempo en la dirección del gradiente de presión por unidad de área y por unidad de gradiente de presión es $m\bar{v}l/3kT$.

Capítulo 11

Termodinámica estadística

11-1 INTRODUCCIÓN
11-2 ESTADOS DE ENERGÍA Y NIVELES DE ENERGÍA
11-3 MACROESTADOS Y MICROESTADOS
11-4 PROBABILIDAD TERMODINÁMICA
11-5 ESTADÍSTICA DE BOSE-EINSTEIN
11-6 ESTADÍSTICA DE FERMI-DIRAC
11-7 ESTADÍSTICA DE MAXWELL-BOLTZMANN
11-8 INTERPRETACIÓN ESTADÍSTICA DE LA ENTROPÍA
11-9 FUNCIÓN DE DISTRIBUCIÓN DE BOSE-EINSTEIN
11-10 FUNCIÓN DE DISTRIBUCIÓN DE FERMI-DIRAC
11-11 FUNCIÓN DE DISTRIBUCIÓN CLÁSICA
11-12 COMPARACIÓN DE LAS FUNCIONES DE DISTRIBUCIÓN PARA PARTÍCULAS INDISCERNIBLES
11-13 FUNCIÓN DE DISTRIBUCIÓN DE MAXWELL-BOLTZMANN
11-14 FUNCIÓN DE PARTICIÓN
11-15 PROPIEDADES TERMODINÁMICAS DE UN SISTEMA

11-1 INTRODUCCIÓN

Los métodos de la termodinámica estadística fueron desarrollados durante el final del siglo pasado, principalmente por Boltzmann en Alemania y Gibbs en los Estados Unidos. Con el advenimiento de la teoría cuántica en los primeros años del presente siglo, Bose* y Einstein** y, Fermi*** y Dirac****, introdujeron ciertas modificaciones a las ideas originales de Boltzmann y consiguieron aclarar con éxito algunas de las características poco satisfactorias de la estadística de Boltzmann.

El enfoque estadístico está íntimamente relacionado con la termodinámica y la teoría cinética. Para aquellos sistemas de partículas, en los cuales puede determinarse la energía de las partículas, es posible deducir por medios estadísticos la ecuación de estado de una sustancia y su ecuación de energía. La termodinámica estadística proporciona una interpretación adicional del concepto de entropía.

La termodinámica estadística (también llamada mecánica estadística) al contrario que la teoría cinética, no se ocupa de la consideración detallada de conceptos, tales como choques de moléculas entre sí o contra una superficie. En lugar de ello, aprovecha la circunstancia de que el número de moléculas es muy grande y pueden predecirse las propiedades *medias* de un conjunto de moléculas, aun en ausencia de cualquier información sobre los elementos individuales, de la misma manera como un actuario de una compañía de seguros de vida puede predecir, con gran precisión, la vida media de todas las personas de un país que han nacido en un determinado año, sin conocer el estado de salud de ninguna de ellas.

Los métodos estadísticos pueden aplicarse, no sólo a las moléculas, sino también a los fotones, a las ondas elásticas en un sólido y a las entidades más abstractas de la mecánica cuántica llamadas funciones de onda. Para cualquiera de estos casos utilizaremos el término neutro de «partícula».

11-2 ESTADOS DE ENERGÍA Y NIVELES DE ENERGÍA

Los principios de la mecánica clásica o mecánica newtoniana, describen correctamente el comportamiento de la materia en su conjunto, es decir, de los sistemas *macroscópicos*. A escala molecular o *microscópica*, la mecánica clásica no se puede aplicar y debe sustituirse por la mecánica cuántica. Los principios de la mecánica cuántica conducen al resultado de que la energía de una partícula, sobre la cual no actúa ningún campo de fuerzas conservativas como el gravitatorio, eléctrico o magnético, no puede tomar cualquier

* Satyendranath Bose, físico indio (1894-1974).
** Albert Einstein, físico alemán (1879-1955).
*** Enrico Fermi, físico italiano (1901-1954).
**** Paul A. M. Dirac, físico inglés (1902-).

valor arbitrario ni cambiar de modo continuo. Por el contrario, la partícula puede existir sólo en cierto número de estados con energías específicas. Se dice que la energía está *cuantificada*.

Para el estudio de este texto no es necesario el conocimiento de la mecánica cuántica. Trataremos de hacer plausibles algunas de sus predicciones; otras serán simplemente enunciadas y el lector tendrá que confiar en su veracidad o acudir a los textos sobre el tema. De todos modos, en lo que se refiere a los métodos *estadísticos*, basta con saber que *existen* los estados de energía cuantificados.

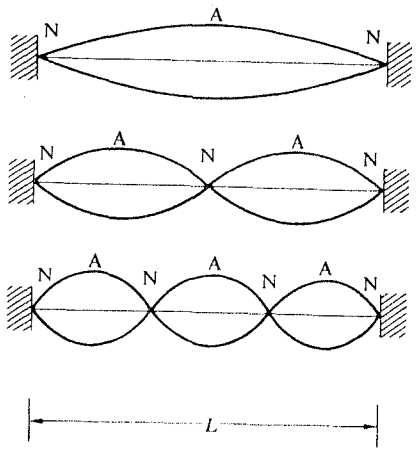


Fig. 11-1 Tres de las posibles ondas estacionarias en una cuerda tensa fija por ambos extremos.

En mecánica cuántica, también llamada mecánica de ondas, el método general de abordar un problema consiste en establecer y resolver (si es posible) una ecuación llamada *ecuación de Schrödinger**. En muchos problemas esta ecuación es exactamente análoga a la ecuación de ondas que describe la propagación de ondas transversales en una cuerda tensa, fija por ambos extremos. Como es sabido, la cuerda puede vibrar en estado estacionario según una cualquiera entre cierto número de ondas estacionarias, tres de las cuales se indican en la fig. 11-1. Es decir, puede formarse un nodo N en cada extremo y un vientre A en el centro o un nodo en el centro y en los extremos y vientres entre los nodos, etc. El resultado de interés es que siempre existe un *número entero* de vientres en los modos estacionarios; un vientre en el diagrama superior, dos en el siguiente, etc. La distancia entre nodos

* Erwin Schrödinger, físico austriaco (1887-1961).

(o entre vientres) es media longitud de onda, de modo que si L es la longitud de la cuerda, las longitudes de onda de las posibles ondas estacionarias son

$$\lambda_1 = 2L, \qquad \lambda_2 = \frac{1}{2}2L, \qquad \lambda_3 = \frac{1}{3}2L, \quad \text{etc.};$$

en general,

$$\lambda_j = \frac{1}{n_j}2L,$$

en donde n_j es un número entero igual al número de vientres y puede tener alguno de los valores

$$n_j = 1, 2, 3, \ldots .$$

Una onda estacionaria es equivalente a dos ondas que propagándose en sentidos opuestos se reflejan constantemente en los extremos de la cuerda. Este movimiento es análogo al de una partícula que se mueve libremente adelante y atrás a lo largo de una línea recta y realiza colisiones elásticas en dos puntos separados por la distancia L. De acuerdo con la mecánica cuántica una onda estacionaria de Schrödinger es, en realidad, equivalente a dicha partícula y la longitud de onda λ de la onda estacionaria está relacionada con la cantidad de movimiento p de la partícula por medio de la relación

$$p = \frac{h}{\lambda}, \tag{11-1}$$

en donde h es una constante universal llamada *constante de Planck*. En el sistema MKS,

$$h = 6{,}6262 \times 10^{-34}\ \text{J s}.$$

Por tanto, la cantidad de movimiento de la partícula sólo puede tener un valor que corresponda a la serie

$$p_j = n_j \frac{h}{2L}. \tag{11-2}$$

Si una partícula es libre de moverse en cualquier dirección dentro de una caja cúbica de arista L, cuyos lados sean paralelos a los ejes x, y y z de un sistema de coordenadas rectangulares, las componentes x, y y z de su cantidad de movimiento sólo tienen permitidos los valores

$$p_x = n_x \frac{h}{2L}, \qquad p_y = n_y \frac{h}{2L}, \qquad p_z = n_z \frac{h}{2L},$$

en donde n_x, n_y y n_z son números enteros llamados *números cuánticos*, cada uno de los cuales puede tener uno de los valores 1, 2, 3, etc. Cada serie de números cuánticos, corresponde, por tanto, a una cierta *dirección* de la cantidad de movimiento. Si p_j es la cantidad de movimiento resultante correspondiente a una serie de números cuánticos n_x, n_y, n_z, resulta

$$p_j^2 = p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 = (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)\frac{h^2}{4L^2};$$

si hacemos $(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = n_j^2$,

$$p_j^2 = n_j^2 \frac{h^2}{4L^2}.$$

La energía cinética ϵ de una partícula de masa m, velocidad v y cantidad de movimiento $p = mv$ es

$$\epsilon = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{p^2}{2m}.$$

La energía ϵ_j correspondiente a la cantidad de movimiento p_j es, por tanto,

$$\epsilon_j = \frac{p_j^2}{2m} = n_j^2 \frac{h^2}{8mL^2}. \tag{11-3}$$

Los valores de n_x, n_y, n_z se dice que definen el *estado* de una partícula y las energías correspondientes a los diferentes valores posibles de n_j^2 son los posibles *niveles* de energía, que dependen sólo de esos valores de n_j^2 y no de los individuales de n_x, n_y, n_z. Dicho de otro modo, la energía depende sólo de la *magnitud* de la cantidad de movimiento p_j y no de su dirección, lo mismo que en la mecánica clásica. En general, un número de estados diferentes (correspondientes a las distintas direcciones de la cantidad de movimiento) poseerán la misma energía. Se dice entonces que el nivel de energía está *degenerado* y utilizaremos el símbolo g_j para designar la degeneración del nivel j, es decir, el número de estados que poseen la misma energía ϵ_j.

El volumen V de una caja cúbica de arista L es L^3, de modo que $L^2 = V^{2/3}$, y la ecuación (11-3), en el caso de una partícula libre en una caja cúbica, toma la forma

$$\epsilon_j = n_j^2 \frac{h^2}{8m} V^{-2/3}. \tag{11-4}$$

El mismo resultado se aplica a un recipiente de cualquier forma, cuyas dimensiones sean grandes comparadas con la longitud de onda de las ondas de Schrödinger. La energía del nivel j, por tanto, depende del número cuántico n_j y del volumen V. Si el volumen *disminuye*, el valor de un determinado ϵ_j *aumenta.*

Como ejemplo, consideremos un volumen de 1 litro de gas helio. Cuando en la ecuación (11-4) se ponen los valores numéricos de h, m y V, resulta que

$$\frac{h^2}{8m} V^{-2/3} \simeq 8 \times 10^{-40}\,\text{J} \simeq 5 \times 10^{-21}\,\text{eV}.$$

Ya hemos demostrado que a la temperatura ambiente la energía cinética media de una molécula gaseosa es 1/40 eV, o sea, $2{,}5 \times 10^{-2}$ eV. Por tanto, para una molécula con esta energía cinética,

$$n_j^2 \simeq \frac{2{,}5 \times 10^{-2}}{5 \times 10^{-21}} \simeq 5 \times 10^{18},$$

$$n_j \simeq 2{,}2 \times 10^{9}.$$

Así, para la gran mayoría de las moléculas de un gas a temperaturas ordinarias, los números cuánticos n_j son ciertamente muy grandes.

El nivel de energía más bajo ($j = 1$) es el que corresponde a $n_x = n_y = n_z = 1$. Entonces $n_1^2 = 3$ y

$$\epsilon_1 = \frac{3h^2}{8m} V^{-2/3}.$$

Existe un solo *estado* (una serie de números cuánticos n_x, n_y, n_z) que posee esta energía. El nivel más bajo es, por tanto, *no degenerado* y $g_1 = 1$. Las componentes x, y, z de la cantidad de movimiento correspondiente p_1 son todas iguales y cada una de ellas vale $h/2L$.

En el nivel siguiente ($j = 2$) podemos tener uno cualquiera de los siguientes estados:

n_x	n_y	n_z
2	1	1
1	2	1
1	1	2

Así, en el primero de estos estados, por ejemplo, las componentes de la cantidad de movimiento son

$$p_{2x} = 2\frac{h}{2L}, \qquad p_{2y} = \frac{h}{2L}, \qquad p_{2z} = \frac{h}{2L}.$$

En cada estado, $n_2^2 = (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = 6$ y en este nivel,

$$\epsilon_2 = \frac{6h^2}{8m} V^{-2/3}.$$

Como tres estados diferentes poseen la misma energía, el orden de degeneración es $g_2 = 3$.

La exposición precedente de los niveles de energía y órdenes de degeneración de una partícula libre en una caja es sólo un ejemplo de cuantificación energética. Posteriormente trataremos de otras restricciones que también conducen a la cuantificación de la energía.

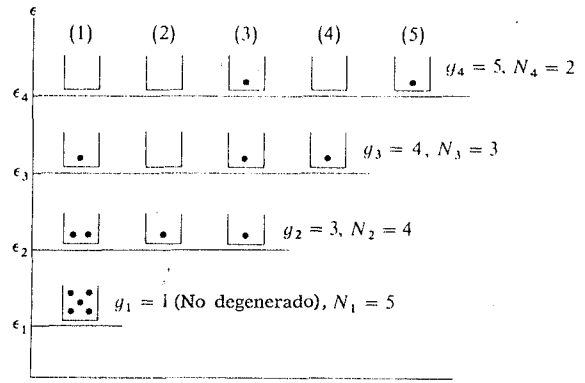


Fig. 11-2 Representación esquemática de una serie de niveles de energía ϵ_j, sus órdenes de degeneración g_j y sus números de ocupación N_j.

La fig. 11-2 representa en forma esquemática los conceptos de los estados de energía, niveles de energía y degeneración de un nivel. Los *niveles* de energía pueden imaginarse como una serie de estantes a diferentes alturas, mientras que los *estados* corresponden a una serie de cajas en cada estante. El *orden de degeneración* g_j del nivel j es el número de cajas sobre el estante correspondiente. Si cierto número de bolas se distribuyen entre

las distintas cajas, el número en cualquier caja es el número en un *estado* particular. Las bolas en las cajas de un estante cualquiera se encuentran en estados diferentes, pero todas tienen la misma energía. El número total de bolas en las cajas a cualquier nivel j se denomina *número de ocupación* N_j de dicho nivel.

Evidentemente, la suma de los números de ocupación N_j extendida a todos los niveles, es igual al número total de partículas N:

$$\sum_j N_j = N. \tag{11-5}$$

Además, como las partículas de aquellos estados incluidos en cualquier nivel j poseen todas la misma energía ϵ_j, la energía total de las partículas en el nivel j es $\epsilon_j N_j$, y la energía total E del sistema es

$$\sum_j \epsilon_j N_j = E. \tag{11-6}$$

Si el sistema se encuentra en un campo de fuerzas conservativas exterior, tal como el gravitatorio, eléctrico o magnético, la energía total E consistirá en parte de la energía potencial E_p del sistema. Si la energía potencial es cero, la energía total E es igual entonces a la energía interna U y

$$\sum_j \epsilon_j N_j = U. \tag{11-7}$$

11-3 MACROESTADOS Y MICROESTADOS

Un número N de entidades idénticas constituye un conjunto. Las entidades pueden ser simples partículas o conjuntos idénticos de partículas, en cuyo caso tenemos un *conjunto de conjuntos*. En la mayor parte de los casos consideraremos sólo conjuntos de partículas simples y nos referiremos a ellos como a un *conjunto* o simplemente como a un *sistema*.

Conociendo la distribución de las partículas del sistema entre sus estados de energía, se pueden determinar las propiedades macroscópicas del sistema. Así pues, el problema fundamental de la mecánica estadística, es determinar las posibles distribuciones de las partículas entre los distintos *niveles* y *estados* de energía.

La descripción de un conjunto de partículas simples depende de que las que lo constituyen sean *discernibles* o *indiscernibles*. Supongamos que el conjunto sea una muestra de gas y las moléculas como entes individuales sean las partículas. Como no hay forma de marcar las moléculas, las partículas son indiscernibles. Por otra parte, si el conjunto es un cristal, las moléculas pueden marcarse de acuerdo con las posiciones que ocupan en la red y considerarse como discernibles.

Sean o no discernibles, se dice que una especificación del número de partículas N_j en cada *nivel* de energía define un *macroestado* del conjunto. Por ejemplo, el macroestado del conjunto de la fig. 11-2 se especifica por la serie de los números de ocupación $N_1 = 5$, $N_2 = 4$, $N_3 = 3$, $N_4 = 2$.

Si las partículas son *indiscernibles*, se dice que una especificación del número total de partículas en cada *estado* de energía define un *microestado* del conjunto. Así, si los estados de energía en cada nivel de la fig. 11-2 se numeran (1), (2), (3), etc., hasta el número de estados g_j en el nivel y si las partículas son indiscernibles, el microestado del conjunto se especifica diciendo que en el nivel 4 hay una partícula en cada uno de los estados (3) y (5) y no hay ninguna partícula en los estados (1), (2) y (4); en el nivel 3 hay una partícula en los estados (1), (3) y (4) y ninguna en el estado (2); en el nivel 2 hay dos partículas en el estado (1) y una en cada uno de los estados (2) y (3) y en el nivel 1 hay cinco partículas en el único estado del nivel.

Si una o las dos partículas del nivel 4 estuvieran en estados distintos al (3) y al (5), el microestado sería diferente, pero el macroestado continuaría siendo el mismo, ya que seguiría teniendo $N_4 = 2$. Evidentemente, un macroestado determinado puede tener muchos microestados diferentes.

Si las partículas son *discernibles*, se dice que una especificación del estado de energía de *cada partícula* define un microestado del conjunto. Es decir, debemos especificar, no sólo *cuántas* partículas hay en cada estado, sino cuáles son. Así, por ejemplo, supongamos que las partículas de la fig. 11-2 son discernibles y las llamamos *a*, *b*, *c*, etc., de tal modo que en el nivel 4 la partícula *a* está en el estado (3) y la *b* en el estado (5); en el nivel 3, la partícula *c* está en el estado (1) y las partículas *d* y *e* en los estados (3) y (4), respectivamente y así sucesivamente. La especificación anterior, incluyendo todos los niveles, describe el microestado del conjunto. En contraste con un conjunto de partículas indiscernibles, en el cual el microestado sería el mismo *cualesquiera* que fueran las partículas que ocupasen los estados (3) y (5) del nivel 4, el microestado se considera ahora distinto si las partículas *a* y *b* se intercambian entre estos estados. El microestado sería también diferente si, por ejemplo, las partículas *c* y *d* del nivel 3 se intercambiasen con *a* y *b* del nivel 4. En cada uno de tales intercambios tenemos una especificación distinta de los estados de energía de las partículas y, por tanto, un microestado diferente; en cambio, el macroestado no cambia porque los números de ocupación de los niveles son los mismos.

Si existe más de una partícula en un estado de energía determinado, un intercambio del *orden* en que se escriben las letras que designan las partículas no modifica el microestado. Supongamos, por ejemplo, que en el esta-

do (1) las dos partículas del nivel 2 se llaman p y q. El microestado se considera que es el mismo, aunque las letras se escriban en el orden pq o qp.

El número de microestados que se consideran diferentes para una serie determinada de números de ocupación, es evidentemente mucho mayor si las partículas son discernibles que si son indiscernibles.

Los posibles macroestados y microestados de un conjunto de partículas son análogos a unas tablas de edades de unos grupos de individuos. Como ejemplo, tomemos el número de niños de cada grado de una escuela primaria con un número total de 368 niños.

Grado	K	1	2	3	4	5
Niños	60	70	62	61	62	53

Los grados corresponden a los niveles de energía del sistema y la especificación del número de niños en cada grado define el macroestado del sistema. Un macroestado diferente con el mismo número total de niños sería

Grado	K	1	2	3	4	5
Niños	52	57	60	73	62	64

El cambio de distribución puede tener distintas consecuencias macroscópicas: la necesidad de números distintos de profesores, equipo distinto, número diferente de libros de texto, etc.

Los grados pueden a su vez subdividirse en clases, es decir, en el primer macroestado descrito puede haber tres clases de primer grado y dos clases de segundo grado. Estas clases corresponderían a los estados de energía degenerados de cada nivel. Es decir, habría 3 estados degenerados en el nivel 1, etcétera.

Si los niños se considerasen como partículas indiscernibles (una mala práctica pedagógica), un microestado del sistema sería

Clase	K	1(a)	1(b)	1(c)	2(a)	2(b)
Niños	60	22	25	23	30	32

, etc.

Un microestado diferente del mismo macroestado del sistema sería

Clase	K	1(a)	1(b)	1(c)	2(a)	2(b)
Niños	60	20	25	25	30	32

, etc.

Aunque el número de niños de cada *clase* se ha modificado, el número de niños de cada *grado* permanece constante.

Sin embargo, la distribución

Clase	K	1(a)	1(b)	1(c)	2(a)	2(b)
Niños	60	22	27	23	30	30

, etc.

correspondería a un macroestado diferente, ya que el número de niños de cada grado se ha modificado, aunque el número total de niños en la escuela permanezca constante.

Cuando los niños se consideran partículas discernibles, el microestado es distinto si Pedro está en 1(a) y Juan en 1(b), o viceversa, o si ambos están en 1(b). Sin embargo, en el último caso, el microestado es el mismo tanto si el nombre de Juan aparece en la lista de clase antes o después que el de Pedro.

11-4 PROBABILIDAD TERMODINÁMICA

En la sección anterior no se ha impuesto ninguna restricción a las formas posibles en que las partículas de un conjunto pueden distribuirse entre los estados de energía. En un sistema cerrado y aislado, sin embargo, la energía E y el número total de partículas N son magnitudes constantes. Por tanto, los únicos microestados posibles de tal sistema son aquellos que satisfacen estas condiciones.

A medida que el tiempo transcurre, las interacciones que tienen lugar entre las partículas de un sistema cerrado y aislado darán lugar a cambios en el número de partículas que ocupan los estados de energía y si son discernibles, se producirán cambios en el estado de energía de cada una. Estas interacciones pueden ser choques entre sí de las moléculas de un gas o contra las paredes del recipiente o intercambios de energía entre las moléculas oscilantes de un cristal. Cada uno de estos intercambios da lugar a una variación en el microestado del conjunto, pero todo microestado posible debe satisfacer las condiciones de N y E constantes.

El postulado fundamental de la termodinámica estadística afirma que *todos los microestados posibles de un conjunto aislado son igualmente probables*. El postulado puede interpretarse de dos formas distintas. Consideremos un intervalo de tiempo t suficientemente grande para que cada microestado posible de un sistema cerrado y aislado se presente un gran número de veces. Sea Δt el tiempo total durante el cual el sistema se encuentra en alguno de sus posibles microestados. El postulado asegura, pues, que el *intervalo de tiempo* Δt es el mismo para todos los microestados.

Alternativamente se puede considerar un número muy grande $\mathcal{N}$ de réplicas de un determinado conjunto (o conjunto de conjuntos). En cualquier instante, sea $\Delta\mathcal{N}$ el número de réplicas que se encuentran en alguno de los posibles microestados. El postulado asegura entonces que *el número* $\Delta\mathcal{N}$ *es el mismo para todos los microestados.* El postulado no se deduce de otro principio más fundamental y naturalmente no puede comprobarse por la experiencia. Su justificación reside en la corrección de las conclusiones que de él se deducen.

Volviendo al ejemplo de la sección anterior, si todos los microestados fueran igualmente probables y el número de niños de la escuela se limitara exactamente a 368, considerando un gran número de años, cualquier distribución de niños entre las clases tendría la misma probabilidad de ocurrencia. Alternativamente, si en un año determinado se considerasen muchas escuelas elementales con una población escolar de 368 niños, cada una de las distintas distribuciones de niños entre las clases se presentaría con igual frecuencia. En cada caso, los ejemplos dados en la sección precedente se presentarían el mismo número de veces.

El número de microestados igualmente probables que corresponde a un determinado macroestado k se denomina *probabilidad termodinámica* $\mathscr{W}_k$ del macroestado. (El símbolo $\mathscr{W}$ procede de la palabra alemana *Wahrscheinlichkeit* que significa probabilidad. Con frecuencia se utilizan otros símbolos y la magnitud se llama también *recuento estadístico.*) Para la mayoría de los macroestados de un conjunto de un gran número de partículas, la probabilidad termodinámica es un número muy grande. El número total Ω de posibles *microestados* de un conjunto o probabilidad termodinámica del *conjunto* es igual a la suma extendida a todos los macroestados de la probabilidad termodinámica de cada macroestado:

$$\Omega = \sum_k \mathscr{W}_k.$$

Los principios de la mecánica cuántica permiten deducir expresiones de las diferentes formas posibles en que pueden distribuirse las partículas entre los estados de energía de un simple conjunto en un instante determinado de tiempo. Dicho de otro modo, la mecánica cuántica determina el microestado en cada instante para un sólo conjunto o de cada una de las muchas réplicas de un conjunto en un instante. En las secciones 11-5, 11-6 y 11-7 se desarrollan los cálculos de $\mathscr{W}_k$ para tres casos diferentes.

Las propiedades observables de un sistema macroscópico dependen de los valores *medios en el tiempo* de sus propiedades microscópicas. Así, la presión de un gas depende del valor medio en el tiempo del transporte de cantidad de movimiento por unidad de tiempo a través de una superficie.

Según el postulado fundamental, las propiedades observables de un sistema macroscópico dependerán también del valor medio de las propiedades microscópicas de un gran número de réplicas de un conjunto tomadas en un instante determinado.

Así, el objetivo primario de una teoría estadística es deducir una expresión del número medio de partículas N_j en cada uno de los niveles permitidos j del conjunto. La expresión a deducir se llama *número de ocupación* del nivel j.

Sea N_{jk} el número de ocupación del nivel j en el macroestado k. El valor *medio en el grupo* del número de ocupación del nivel j, $\bar{N}_j^g$, se determina multiplicando $\mathcal{N}_{jk}$ por el número de réplicas en el macroestado k, sumando los resultados para todos los macroestados y dividiendo por el número total de réplicas, $\mathcal{N}$. El número total de réplicas de un determinado conjunto que existe en el macroestado k es igual al producto del número de réplicas $\Delta\mathcal{N}$ que existen en un microestado por el número de microestados $\mathscr{W}_k$ incluidos en el macroestado. Por tanto,

$$\bar{N}_j^g = \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_k N_{jk} \mathscr{W}_k \Delta\mathcal{N}.$$

Sin embargo,

$$\mathcal{N} = \sum_k \mathscr{W}_k \Delta\mathcal{N}$$

y como $\Delta\mathcal{N}$ es el mismo para todos los macroestados, podemos eliminarlo del numerador y denominador. La media del grupo es

$$\bar{N}_j^g = \frac{\sum_k N_{jk} \mathscr{W}_k}{\sum_k \mathscr{W}_k} = \frac{1}{\Omega} \sum_k N_{jk} \mathscr{W}_k. \tag{11-8}$$

Igualmente podemos calcular la media en el tiempo del número de ocupación del nivel j, $\bar{N}_j^t$. Como explicamos anteriormente, el postulado de que todos los microestados son igualmente probables significa que tomando un período de tiempo suficientemente grande, cada microestado existe durante el mismo intervalo de tiempo Δt. El tiempo total que el conjunto se encuentra en el macroestado k es igual al producto del intervalo de tiempo Δt por el número $\mathscr{W}_k$ de microestados en el macroestado k. La suma de estos productos extendida a todos los macroestados es igual al tiempo total t:

$$t = \sum_k \mathscr{W}_k \Delta t.$$

El valor *medio en el tiempo* del número de ocupación del nivel j, $\bar{N}_j^t$, se determina multiplicando el número de ocupación N_{jk} del nivel j en el macroestado k por el tiempo $\mathscr{W}_k \Delta t$ que el conjunto pasa en el macroestado k, sumando estos productos para todos los macroestados y dividiendo por el tiempo total t. La media en el tiempo es, por tanto,

$$\bar{N}_j^t = \frac{1}{t}\sum_k N_{jk}\mathscr{W}_k \Delta t = \frac{\sum_k N_{jk}\mathscr{W}_k \Delta t}{\sum_k \mathscr{W}_k \Delta t}.$$

Como Δt es igual para todos los microestados, podemos eliminarlo del numerador y denominador, quedando

$$\bar{N}_j^t = \frac{\sum_k N_{jk}\mathscr{W}_k}{\sum_k \mathscr{W}_k} = \frac{1}{\Omega}\sum_k N_{jk}\mathscr{W}_k. \qquad (11\text{–}9)$$

La comparación de las ecuaciones (11-8) y (11-9) nos dice que si todos los microestados son igualmente probables, la *media en el tiempo* de un número de ocupación es igual a la *media del grupo* y cualquiera de ellas puede representarse por $\bar{N}_j$.

En las siguientes tres secciones se calculan los números de ocupación medios de los niveles de energía para diferentes casos. Las expresiones generales para las funciones de distribución $\bar{N}_j$ en cada caso, se deducen en las secciones 11-9 a 11-12.

11-5 ESTADISTICA DE BOSE-EINSTEIN

La probabilidad termodinámica $\mathscr{W}_k$ de un macroestado de un conjunto depende de la estadística particular que cumple el conjunto. Consideraremos en primer lugar la estadística desarrollada por Bose y Einstein, que por brevedad llamaremos estadística B-E. En esta estadística las partículas se consideran indiscernibles y no hay restricción en el número de ellas que pueden ocupar cualquier estado de energía. Sin embargo, estos estados sí son discernibles. Llamemos a, b, c, etc., a las partículas. (Aunque son indiscernibles, les asignaremos letras temporalmente como ayuda para explicar cómo se determina la probabilidad termodinámica.) En una de las disposiciones de las partículas en un nivel arbitrario j podemos tener las partículas a y b en el estado (1) de dicho nivel, la partícula c en el estado (2), ninguna en el estado (3), las partículas d, e, f en el estado (4), etc. Esta distribución

de partículas entre estados puede representarse por la siguiente sucesión mixta de números y letras:

$$[(1)ab]\ [(2)c]\ [(3)]\ [(4)def]\cdots \qquad (11\text{–}10)$$

en la que en cada grupo encerrado entre corchetes, las letras que siguen al número designan las partículas en el estado correspondiente al número.

Si los números y las letras se distribuyen en todos los órdenes posibles, cada sucesión representa una distribución posible de partículas entre los estados, siempre que comience con un número. Existen, por tanto, g_j formas de comenzar las sucesiones, una para cada uno de los estados g_j y en cada una de estas sucesiones los $(g_j + N_j - 1)$ números y letras restantes pueden distribuirse en cualquier orden.

El número de sucesiones diferentes en que pueden distribuirse N objetos discernibles es $N!$ (factorial de N). Hay N posibilidades para el primer término de una sucesión. En cada una de ellas existen $(N-1)$ posibilidades para el segundo, $(N-2)$ posibilidades para el tercero y así sucesivamente hasta el último término, al cual corresponde una sola posibilidad. El número total de posibles sucesiones es, por tanto,

$$N(N-1)(N-2)\cdots 1 = N!$$

Como ejemplo, las tres letras a, b y c pueden distribuirse en los siguientes órdenes:

$$abc,\ acb,\ bca,\ bac,\ cba,\ cab.$$

Vemos que existen seis posibles sucesiones, o sea, 3!.

Si utilizamos el ejemplo de la sección anterior, el número $\mathscr{W}$ de sucesiones diferentes en las cuales pueden distribuirse los 70 niños del primer grado es 70!. En el apéndice C se demuestra que la aproximación de Stirling* para el logaritmo neperiano del factorial de un número x muy grande es

$$\ln x! = x \ln x - x.$$

Por tanto,

$$\ln 70! = 70 \ln 70 - 70 = 245$$
$$\log_{10} 70! = 245/2{,}303 = 106$$
$$70! = 10^{106}.$$

* James Stirling, matemático escocés (1696-1770).

El número de sucesiones posibles diferentes de los $(g_j + N_j - 1)$ números y letras es, por tanto, $(g_j + N_j - 1)!$ y el número total de sucesiones posibles de g_j números y N_j letras es

$$g_j[(g_j + N_j - 1)!]. \tag{11-11}$$

Aunque cada una de estas sucesiones representa una distribución posible de partículas entre los estados de energía, muchas de ellas representan la *misma* distribución. Por ejemplo, una de las posibles sería la siguiente:

$$[(3)]\ [(1)ab]\ [(4)def]\ [(2)c]\cdots.$$

Esta distribución es la misma que la (11-10), ya que los mismos estados contienen las mismas partículas y sólo difiere de aquélla en que los *grupos* entre corchetes aparecen en un orden distinto. Existen, por tanto, g_j grupos en la sucesión, uno para cada estado, de modo que el número de sucesiones distintas de grupos es $g_j!$ y debemos dividir (11-11) por $g_j!$ para no contar la misma distribución más de una vez.

Además, como las partículas son realmente indiscernibles, una sucesión distinta de *letras*, tal como

$$[(1)ca]\ [(2)e]\ [(3)]\ [(4)bdf]\cdots$$

representa también la misma distribución que la (11-10), ya que cualquier estado contiene el mismo *número* de partículas. Las N_j letras pueden ordenarse en sucesiones de $N_j!$ formas distintas, de modo que la ecuación (11-11) debe también dividirse por $N_j!$. Por tanto, el número de distribuciones diferentes para el nivel j es

$$w_j = \frac{g_j[(g_j + N_j - 1)!]}{g_j!\, N_j!},$$

que puede escribirse más convenientemente en la forma

$$w_j = \frac{(g_j + N_j - 1)!}{(g_j - 1)!\, N_j!}, \tag{11-12}$$

ya que

$$g_j! = g_j(g_j - 1)!.$$

Como ejemplo sencillo, supongamos que un nivel de energía j incluye 3 estados ($g_j = 3$) y 2 partículas ($N_j = 2$). Las distribuciones posibles de las partículas entre los estados se indican en la fig. 11-3, en la cual, como las partículas son indiscernibles, se representan por puntos y no por letras. El número de distribuciones posibles, según la ecuación (11-12), es

$$w_j = \frac{(3 + 2 - 1)!}{(3 - 1)!2!} = \frac{4!}{2!2!} = 6,$$

que concuerda con la fig. 11-3.

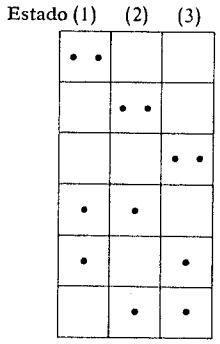


Fig. 11-3 Posibles distribuciones de dos partículas indiscernibles entre tres estados de energía, sin restricción en el número de partículas en cada estado.

Si un nivel es no degenerado, es decir, si hay un solo estado en el nivel y $g_j = 1$, existe una sola forma posible en que pueden distribuirse las partículas en el nivel y, por tanto, $w_j = 1$. Pero si $g_j = 1$, la ecuación (11-12) se convierte en

$$w_j = \frac{N_j!}{0!\, N_j!} = 1.$$

Esto exige que $0! = 1$, lo cual puede considerarse como un convenio necesario para obtener la respuesta correcta. En el apéndice C pueden verse más propiedades de los factoriales.

También, si un nivel j no está ocupado y $N_j = 0$,

$$w_j = \frac{(g_j - 1)!}{(g_j - 1)!\,(0)!} = 1$$

y $w_j = 1$ para dicho nivel.

Para cada una de las posibles distribuciones de un nivel, podemos tener una cualquiera de las posibles distribuciones en cada uno de los restantes niveles, de modo que el número total de distribuciones posibles o probabilidad termodinámica $\mathscr{W}_{\text{B-E}}$ de un macroestado en la estadística B-E es el producto extendido a todos los niveles de los valores de ω_j para cada nivel, o sea,

$$\mathscr{W}_{\text{B-E}} = \mathscr{W}_k = \prod_j \omega_j = \prod_j \frac{(g_j + N_j - 1)!}{(g_j - 1)!\, N_j!}, \qquad (11\text{–}13)$$

en donde el símbolo $\prod_j$ significa el *producto* de todos los términos que le siguen, para todos los valores del subíndice j. Corresponde al símbolo $\sum_j$ para la *suma* de una serie de términos.

Si un conjunto incluye dos niveles p y q, con $g_p = 3$ y $N_p = 2$, como en el ejemplo anterior, y con $g_q = 2$, $N_q = 1$, la probabilidad termodinámica del macroestado $N_p = 2$, $N_q = 1$, es

$$\mathscr{W}_{\text{B-E}} = \frac{4!}{2!2!} \cdot \frac{2!}{1!1!} = 6 \times 2 = 12,$$

y existen 12 formas distintas en las cuales tres partículas indiscernibles pueden distribuirse entre los estados de energía del conjunto.

A continuación calcularemos las probabilidades termodinámicas de aquellos macroestados accesibles a un sistema determinado y los números de ocupación medios de los niveles de energía permitidos. Aunque todos los microestados de un sistema cerrado y aislado son igualmente *probables*, los únicos *posibles* son aquéllos en los cuales el número total de partículas es igual al número N de partículas del sistema y la energía total de las partículas igual a la energía U del sistema. Como ejemplo, supongamos un sistema de seis partículas exactamente, con los niveles de energía permitidos igualmente espaciados y tres estados de energía en cada nivel, de modo que $g_j = 3$. Tomaremos como nivel de referencia de energía el del nivel más bajo, de modo que $\epsilon_0 = 0$, $\epsilon_1 = \epsilon$, $\epsilon_2 = 2\epsilon$, etc. Se supone también que la energía total U del sistema es igual a 6ϵ.

Si las partículas son indiscernibles y el sistema cumple la estadística de B-E, los únicos posibles *macroestados* compatibles con las condiciones $N = 6$, $U = 6\epsilon$ son los indicados en las columnas de la fig. 11-4. Cada fila corresponde a un *nivel* de energía (los tres estados de cada nivel no se indican en la figura). Los puntos representan el número de partículas en cada nivel. Las columnas pueden representar los macroestados de un solo sistema en tiempos diferentes o los macroestados de un número de réplicas del sistema en un instante determinado. Si consideramos que la figura representa estas réplicas, entonces, aparte de un gran número $\mathscr{N}$ de réplicas, existiría un número $\Delta\mathscr{N}$ en cada macroestado, pero como todos estos números $\Delta\mathscr{N}$ serían iguales, podemos considerar que cada macroestado ocurre justamente una vez.

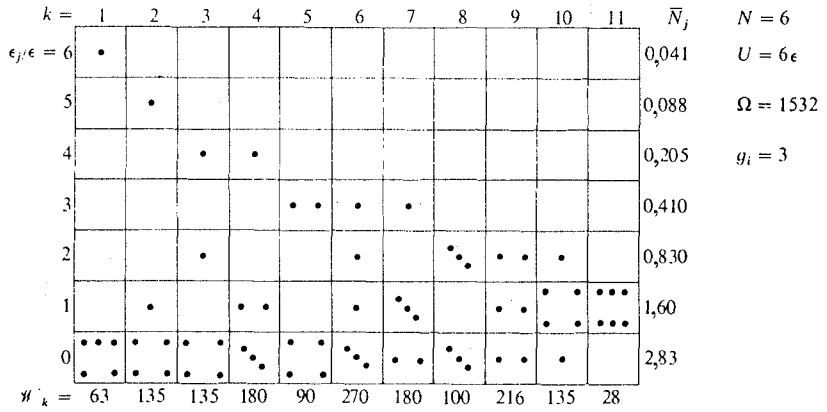


Fig. 11-4 Los once posibles macroestados de un conjunto de 6 partículas que cumplen la estadística de Bose-Einstein. Los niveles de energía están igualmente espaciados y poseen un orden de degeneración $g_j = 3$ en cada nivel. La energía total del sistema es $U = 6\epsilon$. La probabilidad termodinámica de cada macroestado se expresa en la parte inferior del cuadro y el número de ocupación medio de cada nivel a la derecha del mismo.

El diagrama puede construirse en la forma siguiente. El macroestado representado por la primera columna se obtiene colocando en primer lugar una partícula en el nivel 6 con energía 6ϵ. Las restantes cinco partículas deben situarse en el nivel más bajo con energía cero, de modo que la energía total del sistema sea 6ϵ. Evidentemente, no pueden existir partículas en niveles superiores al sexto. En la segunda columna se sitúa una partícula en el nivel 5, otra en el nivel 1 y las cuatro restantes en el nivel más bajo y así sucesivamente.

La probabilidad termodinámica $\mathscr{W}_k$ de cada macroestado, calculada por la ecuación (11-13), está expresada bajo la columna correspondiente. Así, para el macroestado $k = 1$, como $g_j = 3$ en todos los niveles y todos los números de ocupación son cero excepto en el nivel 6, en donde $N_6 = 1$, y en el nivel 0, en donde $N_0 = 5$,

$$\mathscr{W}_1 = \frac{(3 + 1 - 1)!}{2!\,1!} \cdot \frac{(3 + 5 - 1)!}{2!\,5!} = 3 \times 21 = 63.$$

Es decir, la partícula única del nivel 6 podía estar en cualquiera de los tres estados y, en el nivel más bajo, las restantes cinco partículas podían haberse distribuido de 21 formas diferentes entre los tres estados, dando lugar a 63 distribuciones posibles diferentes.

El número total de microestados posibles del sistema o probabilidad termodinámica del sistema es

$$\Omega = \sum_k \mathscr{W}_k = 1532.$$

Los números de ocupación medios de cada nivel, calculados a partir de la ecuación (11-8) están indicados a la derecha del nivel correspondiente. En el nivel 2, por ejemplo, vemos que el macroestado 3 incluye 135 microestados, en cada uno de los cuales existe una partícula en el nivel 2. El macroestado 6 incluye 270 microestados, en cada uno de los cuales existe también una partícula en el nivel 2 y así sucesivamente. El número medio de ocupación del nivel 2 es, por tanto,

$$\bar{N}_2 = \frac{1}{\Omega}\sum_k N_{2k}\mathscr{W}_k = \frac{1272}{1532} = 0{,}83.$$

En aquellos macroestados k en los cuales el nivel 2 está desocupado, el valor correspondiente de N_k es cero y nulo el producto $N_{2k}\mathscr{W}_k$ para dicho nivel. Obsérvese que aunque el número de ocupación *real* de un nivel en un macroestado debe ser un número entero o cero, el número *medio* de ocupación no es necesariamente un número entero.

El *macroestado más probable* de la fig. 11-4, es decir, el que posee el mayor número de microestados (270), es el sexto. El número de ocupación de cada nivel en este macroestado es aproximadamente el mismo que el número de ocupación medio del conjunto. Puede demostrarse (apéndice *D*), que cuando el número de partículas en un conjunto es muy grande, los números de ocupación en el estado más probable son muy aproximadamente los mismos que los números de ocupación medios.

11-6 ESTADÍSTICA DE FERMI-DIRAC

La estadística desarrollada por Fermi y Dirac, que por brevedad llamaremos estadística F-D, se aplica a partículas indiscernibles que cumplen el *principio de exclusión de Pauli**, según el cual no puede haber más que una partícula en cada estado de energía permitido. (Cada partícula se comporta como si

* Wolfgang Pauli, físico austriaco (1900-1958).

conociera la situación de todos los estados y pudiera tomar sólo un estado desocupado por cualquier otra partícula.) Así, las distribuciones de las tres filas superiores de la fig. 11-3, con dos partículas en cada estado, no están permitidas por la estadística de Fermi-Dirac. Evidentemente, el número de partículas N_j en cualquier nivel no puede exceder al número de estados g_j en dicho nivel.

Para calcular la probabilidad termodinámica de un macroestado, volveremos a asignar temporalmente números a los estados de energía de un nivel y letras a las partículas y representaremos una distribución posible de las partículas en un nivel por una sucesión mixta de números y letras. Una distribución posible podría ser la siguiente:

$$[(1)a]\ [(2)b]\ [(3)]\ [(4)c]\ [(5)]\cdots \tag{11-14}$$

significando que los estados (1), (2), (3),... están ocupados con su cuota de una partícula cada uno, mientras que los estados (3), (5), ...están vacíos. Para una sucesión determinada de números, seleccionemos en primer lugar un orden arbitrario de *letras*. Existen g_j lugares posibles para la primera letra que sigue a cualquiera de los g_j números. Por tanto, quedan sólo $(g_j - 1)$ lugares posibles para la segunda letra, $(g_j - 2)$ para la tercera y así hasta $[g_j - (N_j - 1)]$ o $(g_j - N_j + 1)$ lugares para la última letra. Como para cada lugar de una letra tenemos cualquiera de los posibles lugares de las restantes, el número total de formas en que una sucesión determinada de N_j letras puede asignarse a los g_j estados es

$$g_j(g_j - 1)(g_j - 2)\cdots(g_j - N_j + 1) = \frac{g_j!}{(g_j - N_j)!}\,, \tag{11-15}$$

ya que

$$g_j! = g_j(g_j - 1)(g_j - 2)\cdots(g_j - N_j + 1)(g_j - N_j)!.$$

Como las partículas son indiscernibles, un estado está ocupado prescindiendo de la letra particular que sigue al número que representa el estado y como existen $N_j!$ sucesiones diferentes en que pueden escribirse las N_j letras, debemos dividir la ecuación (11-15) por $N_j!$ Igualmente, aunque los estados son discernibles, una sucesión diferente de estados no modifica la distribución. Por tanto, no necesitamos considerar otras sucesiones de letras y para el nivel j,

$$\omega_j = \frac{g_j!}{(g_j - N_j)!\,N_j!}\,. \tag{11-16}$$

Si un nivel j incluye 3 estados ($g_j = 3$) y dos partículas ($N_j = 2$), resulta

$$\omega_j = \frac{3!}{(3-2)!2!} = \frac{3!}{1!2!} = 3.$$

En la fig. 11-5 se indican las posibles distribuciones que corresponden a las tres filas inferiores de la fig. 11-3, de la que se han excluido las tres superiores.

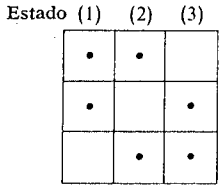


Fig. 11-5 Distribuciones posibles de dos partículas indiscernibles en tres estados de energía, con un máximo de una partícula en cada estado.

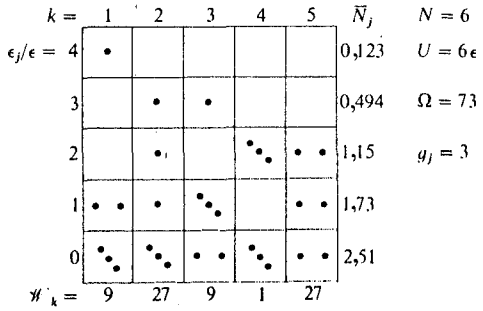


Fig. 11-6 Los cinco posibles macroestados de un conjunto de 6 partículas que cumplen la estadística de Fermi-Dirac. Los niveles de energía están igualmente espaciados y poseen una degeneración de $g_j = 3$ cada uno. La energía total del sistema es $U = 6\epsilon$. La probabilidad termodinámica de cada macroestado viene en la parte inferior del cuadro, y el número de ocupación medio a la derecha del mismo.

Finalmente, como para cada distribución en cualquier nivel podemos tener cualquiera de las posibles distribuciones en los otros niveles, la probabilidad termodinámica $\mathscr{W}_{\text{F-D}}$ de un macroestado en la estadística F-D es

$$\mathscr{W}_{\text{F-D}} = \mathscr{W}_k = \prod_j \omega_j = \prod_j \frac{g_j!}{(g_j - N_j)!\, N_j!}. \qquad (11\text{-}17)$$

La fig. 11-6 muestra los posibles macroestados de un sistema de seis partículas que cumple la estadística F-D, en el cual, como en la fig. 11-4, los niveles de energía están igualmente espaciados y el orden de degeneración de cada nivel es $g_j = 3$. En comparación con la fig. 11-4, los macroestados 1, 2, 3, 5, 10 y 11 quedan excluidos, ya que no pueden existir más de tres partículas en cada nivel. Por tanto, hay sólo cinco posibles macroestados con energía 6ϵ cada uno. La probabilidad termodinámica de cada macroestado, calculada a partir de la ecuación (11-17), está expresada debajo de la columna correspondiente. Así, en el macroestado 1,

$$\mathscr{W}_1 = \frac{3!}{(3-1)!\,1!} \cdot \frac{3!}{(3-2)!\,2!} \cdot \frac{3!}{(3-3)!\,3!} = 3 \times 3 \times 1 = 9.$$

Es decir, existen tres lugares posibles de la partícula aislada en el nivel 4 (en cualquiera de los tres estados), tres posibilidades según las cuales las dos partículas del nivel 1 pueden distribuirse entre los tres estados (como en la fig. 11-5) y sólo una posibilidad en que las tres partículas del nivel cero pueden distribuirse entre los tres estados (una en cada estado).

El número total de macroestados posibles es

$$\Omega = \sum_k \mathscr{W}_k = 73.$$

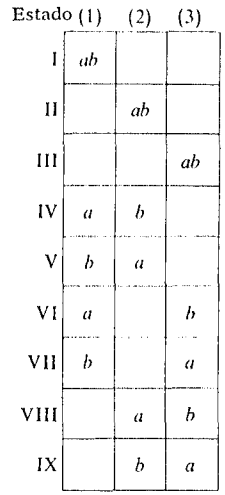


Fig. 11-7 Posibles distribuciones de dos partículas discernibles a y b entre tres estados de energía sin ninguna restricción en el número de partículas por estado.

Los números de ocupación medios de cada nivel, calculados a partir de la ecuación 11-8 vienen indicados a la derecha del nivel correspondiente. Estos valores pueden compararse con los números de ocupación de la fig. 11-4.

11-7 ESTADÍSTICA DE MAXWELL-BOLTZMANN

En la estadística de Maxwell-Boltzmann, que por brevedad llamaremos estadística M-B, las partículas de un conjunto se consideran discernibles, pero lo mismo que en la estadística B-E, no hay restricción alguna respecto al número de partículas que pueden ocupar el mismo estado de energía. Consideremos un conjunto de N partículas y un macroestado determinado por los números de ocupación $N_1, N_2, \ldots, N_j \ldots$ Los órdenes de degeneración de los niveles son, respectivamente, $g_1, g_2, \ldots, g_j, \ldots$ Como las partículas son discernibles, se consideran diferentes dos distribuciones si un nivel contiene partículas diferentes, aunque el número de ocupación del nivel sea el mismo. Es decir, una distribución en la cual las partículas de un nivel son *a*, *b* y *c*, es distinta de otra en la que las partículas son *a*, *b* y *d* o *p*, *q* y *r*. Consideremos en primer lugar un nivel j, que incluye g_j estados y una serie específica de N_j partículas. La primera partícula puede situarse en cualquiera de los g_j estados. Sin embargo, como no hay restricción en el número de partículas por estado, la segunda partícula puede también situarse en cualquiera de los g_j estados, dando un total de g_j^2 posibles lugares para las dos primeras partículas. Como existen N_j partículas en el nivel, el número total de distribuciones posibles en el mismo es

$$\omega_j = g_j^{N_j}. \tag{11-18}$$

Por ejemplo, si el nivel j incluye tres estados ($g_j = 3$) y las dos partículas *a* y *b* ($N_j = 2$), las posibles distribuciones de las partículas se indican en la fig. 11-7 y vemos que en total son nueve. Una permutación de las letras *a* y *b* entre *estados* diferentes, como en las distribuciones IV y V, VI y VII, VIII y IX, se considera que da lugar a un microestado diferente, ya que las partículas *a* y *b* se encuentran en estados diferentes. Por otra parte, un cambio en el orden de las letras *dentro* de un estado determinado no modifica el microestado, pues las partículas continúan en el mismo estado. Es decir, en las distribuciones I, II y III podíamos igualmente designar las partículas en la forma *ba* o en la forma *ab*. Obsérvese que si las partículas son indiscernibles y se representan por puntos y no por letras, las distribuciones IV y V corresponden a los mismos microestados, lo mismo que las distribuciones VI y VII y VIII y IX, quedando sólo seis distribuciones distintas como en la fig. 11-3. Según la ecuación (11-18), el número de distribuciones diferentes es

$$g_j^{N_j} = 3^2 = 9,$$

que concuerda con la fig. 11-7.

Como para cada distribución de partículas en un nivel podemos tener cualquiera de las posibles distribuciones en cada uno de los restantes, el número total de distribuciones, incluyendo todos los niveles, con una serie específica de partículas en cada nivel es

$$\prod_j \omega_j = \prod_j g_j^{N_j}. \tag{11-19}$$

Sin embargo, $\prod_j \omega_j$ no es igual a $\mathscr{W}_k$ como en las otras estadísticas, ya que un intercambio de partículas entre *niveles* (así como un intercambio de estados en el mismo nivel) dará también lugar a un microestado diferente. (Si las partículas son indiscernibles, un intercambio entre niveles no da lugar a un microestado diferente.) Así, por ejemplo, si la partícula *b* de la fig. 11-7 se intercambia con la partícula *c* de algún otro nivel, de modo que las dos partículas del nivel j fueran *a* y *c* en lugar de *a* y *b*, tendríamos otras nueve distribuciones distintas de partículas en ese nivel. La cuestión que se plantea entonces es: saber de cuántas formas diferentes pueden distribuirse un total de N partículas entre los niveles de energía, con números dados de partículas N_1, N_2, N_3, etc., en los distintos niveles.

Imaginemos que las N letras que representan las partículas se escriben en todos los órdenes posibles. Hemos demostrado que hay $N!$ sucesiones. Llamemos N_1 a las primeras letras que representan en cada sucesión las partículas del nivel 1, N_2 a las siguientes letras correspondientes al nivel 2 y así sucesivamente. De las $N!$ posibles sucesiones, existirán bastantes en las cuales las *mismas* letras aparezcan en los N_1 primeros lugares, pero en orden distinto. Cualquiera que sea el orden en que aparezcan las letras, se asignan las mismas partículas al nivel 1 y, por tanto, debemos dividir $N!$ por el número de sucesiones distintas en que aparecen las mismas letras en los primeros N_1 lugares, o sea, $N_1!$. Del mismo modo, dividiremos también por $N_2!$, $N_3!$, etc. y, por tanto, el número total de formas, en las cuales N partículas pueden distribuirse entre los niveles, con N_1 partículas en el nivel 1, N_2 partículas en el nivel 2, etc., es

$$\frac{N!}{N_1!\,N_2!\cdots} = \frac{N!}{\prod_j N_j!}. \tag{11-20}$$

El número total de distribuciones diferentes o probabilidad termodinámica $\mathscr{W}_{\text{M-B}}$ de un macroestado en la estadística M-B es, por tanto, el producto de (11-19) por (11-20):

$$\mathscr{W}_{\text{M-B}} = \frac{N!}{\prod_j N_j!} \prod_j g_j^{N_j} = N! \prod_j \frac{g_j^{N_j}}{N_j!}. \tag{11-21}$$

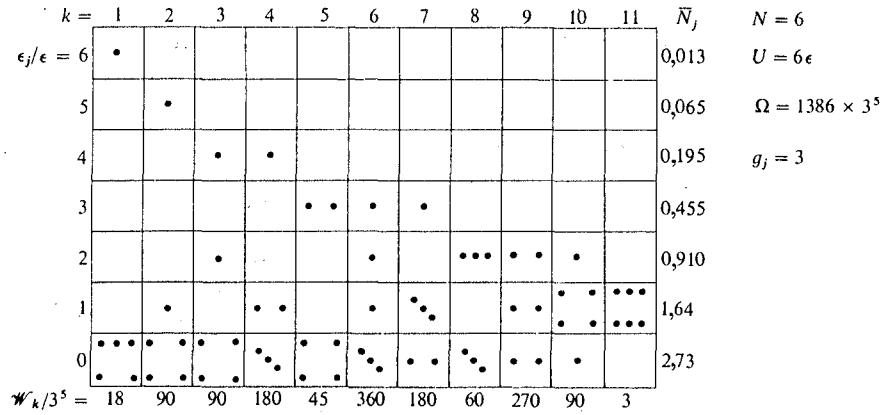


Fig. 11-8 Los once posibles macroestados de un conjunto de 6 partículas que cumplen la estadística de Maxwell-Boltzmann. Los niveles de energía están igualmente espaciados y poseen un orden de degeneración $g_j = 3$ cada uno. La energía total del sistema es $U = 6\epsilon$. La probabilidad termodinámica de cada macroestado se halla al pie del cuadro y el número de ocupación medio de cada nivel a la derecha del mismo.

La fig. 11-8 muestra los posibles macroestados de un conjunto de 6 partículas que cumplen la estadística M-B. Como indican las figs. 11-4 y 11-6, los niveles de energía se suponen igualmente espaciados y el orden de degeneración de cada nivel es $g_j = 3$. Aunque a cada partícula se le podía haber asignado una letra, los puntos representan sólo los números de ocupación N_j de los niveles respectivos. La figura es idéntica a la 11-4 para la estadística B-E, pero representa un número mucho mayor de microestados a causa de los posibles intercambios de partículas entre los estados de un nivel determinado y entre distintos niveles. La probabilidad termodinámica de cada macroestado, calculada por la ecuación (11-21), figura debajo de la columna correspondiente. Los valores de $\mathscr{W}_k$ se han dividido por 3^5. Así, para el macroestado $k = 1$, en el cual sólo están ocupados los niveles cero y seis,

$$\mathscr{W}_1 = 6! \frac{3^5}{5!} \frac{3^1}{1!} = 18 \times 3^5,$$

$$\mathscr{W}_1/3^5 = 18.$$

El número total de microestados posibles es

$$\Omega = \sum_k \mathscr{W}_k = 1386 \times 3^5 = 3{,}37 \times 10^5.$$

El número de ocupación medio de cada nivel se indica a la derecha de la fila correspondiente.

11-8 INTERPRETACIÓN ESTADÍSTICA DE LA ENTROPÍA

En las tres secciones anteriores se calcularon los números de ocupación medios de los niveles de energía de un sistema para partículas que cumplían las estadísticas de Bose-Einstein, Fermi-Dirac y Maxwell-Boltzmann. En la sección 11-4 se estableció que las variables termodinámicas de un sistema estaban relacionadas con los números de ocupación medios de sus niveles de energía. En esta sección deduciremos la relación, comenzando por buscar la propiedad de un modelo estadístico de un sistema asociada a su entropía.

Para dos estados de equilibrio de un sistema *abierto PVT* en el cual son iguales la temperatura, la presión y el potencial químico, pero la energía, el volumen y el número de partículas son distintos, los principios de la termodinámica nos conducen al resultado de que la diferencia de entropía entre los estados viene dada por

$$T\,\Delta S = \Delta U + P\,\Delta V - \mu\,\Delta N. \tag{11-22}$$

Desde el punto de vista estadístico, los cambios de energía de un conjunto, de su volumen y del número de partículas dan lugar a cambios del número total de posibles microestados en que puede existir el sistema. Por ejemplo, si la energía U del sistema de la fig. 11-4 se incrementa de 6ϵ a 7ϵ el número de posibles microestados se incrementa de 1532 a 2340 y los números de ocupación medios de cada nivel se modifican. (Véase el problema 11-9.)

Sin embargo, la entropía es una propiedad extensiva y la entropía total S de dos sistemas independientes es igual a la *suma* de las entropías S_1 y S_2 de los sistemas por separado:

$$S = S_1 + S_2.$$

Por otra parte, si Ω_1 y Ω_2 son las probabilidades termodinámicas de los sistemas y teniendo en cuenta que para cada microestado de uno de los sistemas, el otro puede estar en cualquiera de sus posibles microestados, el número Ω de microestados posibles de los dos sistemas es el producto de Ω_1 por Ω_2:

$$\Omega = \Omega_1 \Omega_2. \tag{11-23}$$

Así resulta que la entropía no puede ser simplemente proporcional a la probabilidad termodinámica y para determinar la forma de la relación fun-

cional entre S y Ω, de modo que las condiciones anteriores sean satisfechas, supongamos que S es alguna función desconocida de Ω, es decir, $S = J(\Omega)$. Por tanto, como $S = S_1 + S_2$ y $\Omega = \Omega_1\Omega_2$,

$$J(\Omega_1) + J(\Omega_2) = J(\Omega_1\Omega_2).$$

Tomemos ahora las derivadas parciales de ambos miembros de la ecuación, primero respecto a Ω_1 con Ω_2 constante y luego respecto a Ω_2 con Ω_1 constante. Como $J(\Omega_1)$ es una función exclusiva de Ω_1, su derivada parcial respecto a Ω_1 es igual a su derivada total:

$$\frac{\partial J(\Omega_1)}{\partial \Omega_1} = \frac{dJ(\Omega_1)}{d\Omega_1}.$$

La derivada parcial de $J(\Omega_2)$ respecto a Ω_1 es cero, ya que Ω_2 permanece constante.

En el segundo miembro la derivada parcial de $J(\Omega_1\Omega_2)$ respecto a Ω_1 es igual a la derivada total de $J(\Omega_1\Omega_2)$ respecto a su argumento $(\Omega_1\Omega_2)$, multiplicada por la derivada parcial de su argumento respecto a Ω_1, que es simplemente la constante Ω_2. Por tanto, si representamos por $J'(\Omega_1\Omega_2)$ la derivada de $J(\Omega_1\Omega_2)$ respecto a su argumento, tenemos

$$\frac{dJ(\Omega_1)}{d\Omega_1} = \Omega_2 J'(\Omega_1\Omega_2).$$

Del mismo modo,

$$\frac{dJ(\Omega_2)}{d\Omega_2} = \Omega_1 J'(\Omega_1\Omega_2).$$

De estas ecuaciones resulta que

$$\Omega_1 \frac{dJ(\Omega_1)}{d\Omega_1} = \Omega_2 \frac{dJ(\Omega_2)}{d\Omega_2}$$

y como Ω_1 y Ω_2 son independientes, la ecuación sólo puede satisfacerse si cada miembro es igual a la misma constante k_B. Por tanto, para cualquier sistema arbitrario,

$$\Omega \frac{dJ(\Omega)}{d\Omega} = k_B,$$

$$dJ(\Omega) = k_B \frac{d\Omega}{\Omega},$$

$$J(\Omega) = k_B \ln \Omega;$$

por consiguiente,

$$S = k_B \ln \Omega. \tag{11-24}$$

Es decir, la única función de Ω que satisface las condiciones de que las entropías son *aditivas*, mientras que las probabilidades termodinámicas son *multiplicativas*, es la función logarítmica.

Esta ecuación es el eslabón de enlace entre la termodinámica estadística y la clásica. El valor numérico de la constante de proporcionalidad k_B debe elegirse de modo que los valores clásico y estadístico de la entropía coincidan. En la sección 11-15 veremos como k_B resulta ser igual a la constante de Boltzmann, $k = R/N_A$.

Desde un punto de vista estadístico, la entropía de un sistema formado por un número muy grande de partículas, es proporcional al logaritmo neperiano del número total de microestados accesibles al sistema. Si pudiéramos preparar un conjunto tal que energéticamente sólo tuviera un microestado accesible, sería $\Omega = 1$, $\ln \Omega = 0$ y la entropía sería cero. Este sistema está perfectamente ordenado, ya que el estado de cada partícula está unívocamente especificado. Si existen más estados de energía accesibles al sistema, Ω se hace mayor que la unidad y la entropía es superior a cero. En este caso no es posible especificar unívocamente el estado de cada partícula, ya que su estado puede ser diferente cuando el sistema se encuentre en diferentes microestados. Así, el sistema se hace más desordenado en cuanto más microestados hay disponibles. La entropía del sistema puede considerarse como una medida del desorden del sistema.

Esta interpretación estadística de la entropía aporta un aspecto adicional al significado del cero absoluto de temperatura. De acuerdo con el enunciado de Planck del tercer principio (sección 7-7), la entropía de un sistema en equilibrio interno se aproxima a cero cuando la temperatura tiende a cero. Por tanto, los sistemas en equilibrio interno deben estar perfectamente ordenados en el cero absoluto.

¿Posee la magnitud $k_B \ln \Omega$ las otras propiedades de la entropía? A continuación ofrecemos algunas respuestas *cualitativas*.

1. Si existe un flujo reversible de calor $d'Q_r$ en un sistema a una temperatura T, la entropía de éste se incrementa en $dS = d'Q_r/T$. Si el sistema está a volumen constante, de modo que el trabajo en el proceso es nulo, el incremento dU de energía interna del sistema es igual a $d'Q_r$. Sin embargo, para un conjunto de partículas no interactivas, los valores de los niveles de energía dependen del volumen y si el volumen es constante, estos valores no cambian. Si la energía de un conjunto crece, se hacen accesibles a sus partículas mayor número de niveles de energía más elevados, con el correspondiente incremento del número de microestados o probabilidad termodiná-

mica Ω. Por tanto, S y ln Ω crecen cuando se incrementa la energía del sistema.

2. La entropía de un gas ideal crece en una expansión libre *irreversible* desde el volumen V_1 al volumen V_2. No hay cambio de energía interna en el proceso y no se realiza ningún trabajo, pero los niveles permitidos de energía se hacen más apretados debido al incremento de volumen. Para una energía total constante, el número de microestados accesibles crece cuando el espaciado de los niveles de energía disminuye y de nuevo S y ln Ω crecen en la expansión libre irreversible.

3. En una expansión *adiabática* reversible de un gas ideal, la entropía S permanece constante. No hay flujo de calor en el gas y el trabajo de expansión se realiza a expensas de la energía interna, la cual disminuye en el proceso. Si el espaciado de los niveles de energía no se modificara, una reducción en la energía interna daría lugar a un número más pequeño de microestados accesibles con una disminución correspondiente de ln Ω, pero debido al incremento de volumen los niveles de energía disminuyen su espaciado y el incremento consiguiente de ln Ω compensa justamente la disminución que resulta del decremento de energía interna. El resultado es que ln Ω, igual como S, permanece constante.

Podrían citarse muchos otros ejemplos y en todos los casos resulta que el completo acuerdo entre la termodinámica y la estadística descansa en la hipótesis de que la entropía S, cuyo cambio dS se define en termodinámica por la relación

$$dS = \frac{d'Q_r}{T},$$

tiene su contrapartida estadística en el logaritmo de la probabilidad termodinámica Ω de un conjunto de un gran número de partículas o en el logaritmo del número total de microestados accesibles al conjunto. Así, si $S = k_B \ln \Omega$, la diferencia de entropía entre dos estados próximos de un conjunto es $dS = k_B\, d(\ln \Omega)$.

Un conocimiento más profundo de la conexión entre la termodinámica clásica y la estadística puede obtenerse considerando dos estados próximos de un sistema cerrado, en el cual los valores de la energía interna U, los niveles de energía ϵ_j y los números de ocupación medios $\bar{N}_j$ son ligeramente distintos. Como la energía U viene dada por $\sum_j \epsilon_j \bar{N}_j$, la diferencia de energía entre los estados es

$$dU = \sum_j \epsilon_j\, d\bar{N}_j + \sum_j \bar{N}_j\, d\epsilon_j; \tag{11-25}$$

es decir, la diferencia de energía resulta, en parte, de las diferencias $d\bar{N}_j$ de los números de ocupación medios y, en parte, de las diferencias $d\epsilon_j$ de los niveles de energía.

Si los valores de los niveles de energía son funciones de cierto parámetro extensivo X, tal como el volumen V, entonces

$$d\epsilon_j = \frac{d\epsilon_j}{dX}\, dX \tag{11-26}$$

y

$$\sum_j \bar{N}_j\, d\epsilon_j = \left[\sum_j \bar{N}_j \frac{d\epsilon_j}{dX}\right] dX.$$

Definiremos una magnitud Y, de tal modo que

$$Y \equiv -\sum_j \bar{N}_j \frac{d\epsilon_j}{dX}. \tag{11-27}$$

Por tanto,

$$\sum_j \bar{N}_j\, d\epsilon_j = -Y\, dX. \tag{11-28}$$

Si, por ejemplo, el parámetro X es el volumen V, la magnitud Y es la presión P y, por tanto,

$$Y\, dX = P\, dV.$$

La diferencia de energía dU resulta ser

$$dU = \sum_j \epsilon_j\, d\bar{N}_j - Y\, dX.$$

Para dos estados en que el parámetro X es el mismo, $dX = 0$ y

$$dU_X = \sum_j \epsilon_j\, d\bar{N}_j.$$

Los principios de la termodinámica conducen al resultado de que, cuando X es constante,

$$dU_X = T\, dS$$

y, por tanto,

$$\sum_j \epsilon_j\, d\bar{N}_j = T\, dS. \tag{11-29}$$

Así, la ecuación

$$dU = \sum_j \epsilon_j\, d\bar{N}_j + \sum_j \bar{N}_j\, d\epsilon_j$$

es la forma estadística de la combinación del primero y segundo principios de la termodinámica en un sistema cerrado:

$$dU = T\, dS - Y\, dX.$$

Si el sistema pasa de un estado a otro según un proceso *reversible*,

$$T\,dS = d'Q_r \qquad \text{y} \qquad Y\,dX = d'W_r.$$

Por tanto, en ese proceso

$$dU = d'Q_r - d'W_r$$

y

$$\sum_j \epsilon_j\,dN_j = d'Q_r, \qquad \sum_j \bar{N}_j\,d\epsilon_j = -d'W_r. \tag{11-30}$$

A veces se supone que $\sum_j \epsilon_j\,d\bar{N}_j$ es siempre igual al flujo de calor $d'Q$ que recibe el sistema y que $\sum_j \bar{N}_j\,d\epsilon_j$ es siempre igual al trabajo con signo negativo $-d'W$. Como veremos, esto es cierto sólo en procesos *reversibles* y sólo en estos procesos podemos identificar las sumas de la ecuación (11-25) con el flujo de calor y el trabajo.

11-9 FUNCIÓN DE DISTRIBUCIÓN DE BOSE-EINSTEIN

Si un sistema consta de un número relativamente pequeño de partículas, como en la fig. 11-4, los valores medios de los números de ocupación de los niveles de energía pueden calcularse sin mucha dificultad cuando el número total de partículas y la energía total tienen valores fijos. Si el número es muy grande, como en el modelo estadístico de un sistema macroscópico, los cálculos directos son imposibles. A continuación deduciremos una expresión general para el cálculo de los números de ocupación medios en el caso de que el número total de partículas sea muy grande. Tal expresión se denomina *función de distribución*. El procedimiento consiste en deducir primero una relación general para los valores relativos de $\ln \Omega$ para dos sistemas que posean la misma serie de niveles de energía, pero de tal modo que en el segundo sistema el número de partículas es menor que en el primero, difiriendo en un número pequeño n, siendo $n \ll N$, y en el cual la energía es menor que en el primero, con una diferencia $n\epsilon_r$, en donde ϵ_r es la energía de cierto nivel arbitrario r. Así, si los símbolos sin prima se refieren al primer sistema y los símbolos con prima al segundo,

$$N' = N - n, \qquad U' = U - n\epsilon_r. \tag{11-31}$$

Estas condiciones pueden cumplirse siempre, ya que podemos controlar independientemente el número de partículas del sistema y su energía. La diferencia de valores de $k_B \ln \Omega$ se iguala entonces a la diferencia de entropía entre los sistemas por medio de la ecuación (11-24).

La única forma por la cual las ecuaciones (11-31) se pueden satisfacer es que en cada macroestado del sistema con prima los números de ocupación

de todos los niveles, con excepción del nivel r, sean los mismos en ambos sistemas, mientras que el número de ocupación del nivel r en el sistema con prima es menor que en el sistema sin prima, siendo n la diferencia. Es decir, para satisfacer las ecuaciones (11-31) debemos tener en cada macroestado k,

$$N'_j = N_j\ (j \neq r), \qquad N'_r = N_r - n. \tag{11-32}$$

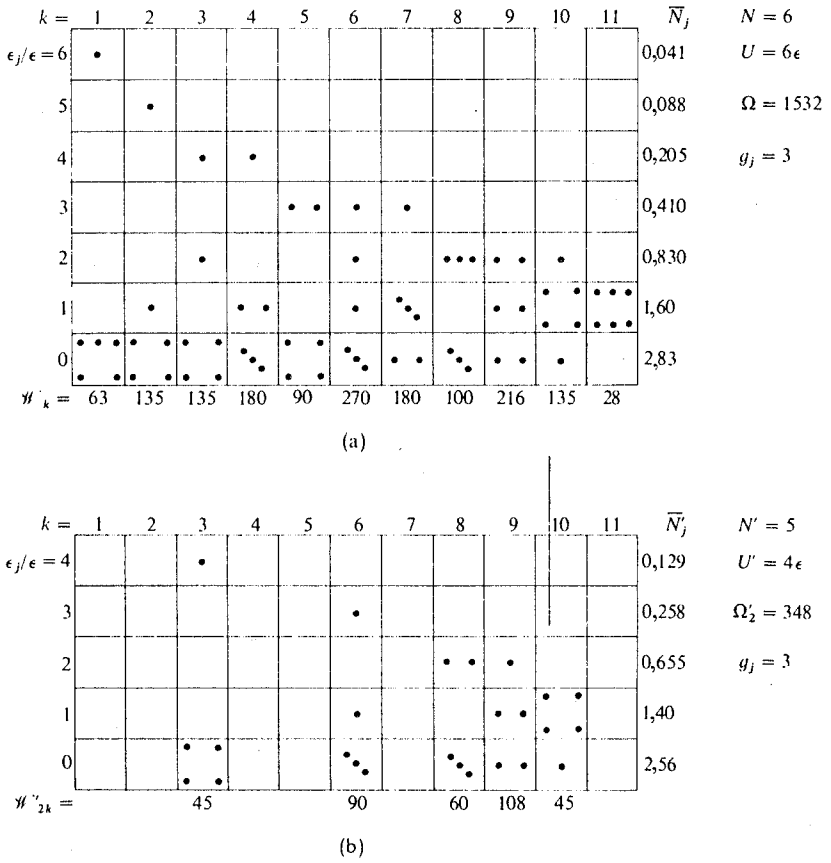


Fig. 11-9 (a) Los posibles macroestados de un conjunto de 6 partículas que cumplen la estadística de B-E cuando $U = 6\epsilon$. (b) Los posibles macroestados cuando se extrae una partícula del nivel 2 del conjunto de la parte (a). La probabilidad termodinámica de cada macroestado se halla en la parte inferior del cuadro y el número de ocupación medio de cada nivel a la derecha del mismo.

El resultado es equivalente a extraer n partículas del nivel r en el sistema sin primas, sin que por ello cambien los números de ocupación de los otros niveles.

Consideremos primero un sistema que cumpla la estadística de Bose-Einstein e ilustremos la relación que existe entre los macroestados correspondientes, tomando como ejemplo del sistema sin prima, el de la fig. 11-4, que aparece de nuevo en la parte (a) de la fig. 11-9. El número de partículas es $N = 6$, la energía $U = 6\epsilon$ y consideremos que n tiene su valor más pequeño posible, $n = 1$. El número de partículas en el sistema con prima es $N' = N - 1 = 5$ y seleccionamos el nivel 2 como nivel arbitrario r, de modo que la energía del sistema con prima es $U' = U - 2\epsilon = 4\epsilon$.

Los únicos macroestados posibles del sistema con prima se indican en la parte (b) de la fig. 11-9. Evidentemente, no pueden existir macroestados del sistema con prima que correspondan a un macroestado del sistema sin prima, en el cual el nivel 2 esté desocupado. Así pues, existen sólo cinco posibles macroestados y, como veremos, en cada uno de estos el número de ocupación del nivel 2 es uno menos que en el correspondiente macroestado del sistema sin prima, siendo iguales en ambos sistemas los números de ocupación de los restantes niveles.

La probabilidad termodinámica $\mathscr{W}_k$ del macroestado k del sistema sin prima es

$$\mathscr{W}_k = \prod_j \frac{(g_j + N_{jk} - 1)!}{(g_j - 1)!\, N_{jk}!}. \tag{11-33}$$

En el sistema con prima

$$\mathscr{W}'_{rk} = \prod_j \frac{(g_j + N'_{jk} - 1)!}{(g_j - 1)!\, N'_{jk}!}. \tag{11-34}$$

El doble subíndice rk significa que $\mathscr{W}'_{rk}$ es la probabilidad termodinámica del macroestado k en el sistema con prima y que el nivel r se ha seleccionado como nivel arbitrario, del cual se ha extraído una partícula. El doble subíndice jk significa que N_{jk} y N'_{jk} son, respectivamente, los números de ocupación del nivel j en el macroestado k en los sistemas sin prima y con prima.

El hecho de que no existan macroestados en el sistema con prima, correspondientes a los estados del sistema sin prima, en el cual el nivel r está desocupado, es equivalente a establecer que para tales macroestados la probabilidad termodinámica $\mathscr{W}'_{rk}$ es cero. Pero si $N_{rk} = 0$, entonces $N'_{rk} = 0 - 1 = -1$ y en la ecuación (11-34) el término de orden r del producto se convierte en

$$\frac{(g_r - 2)!}{(g_r - 1)!\,(-1)!} = \frac{1}{(g_r - 1)(-1)!}.$$

Por tanto, con el fin de que $\mathscr{W}'_{rk}$ sea cero y siempre que $g_r > 1$, debemos adoptar el convenio de que $(-1)! = \infty$. Para una mayor explicación, véase el apéndice C.

La relación entre las probabilidades termodinámicas es

$$\frac{\mathscr{W}'_{rk}}{\mathscr{W}_k} = \prod_j \frac{(g_j + N'_{jk} - 1)!}{(g_j + N_{jk} - 1)!} \frac{N_{jk}!}{N'_{jk}!}.$$

En todos los niveles, excepto el r, $N'_{jk} = N_{jk}$, de modo que todos los términos del producto anterior se anularán entre el numerador y el denominador, con la excepción del nivel r, en el cual $N'_{rk} = N_{rk} - 1$. Por tanto, como

$$N_{rk}! = N_{rk}(N_{rk} - 1)! = N_{rk}N'_{rk}!$$

y

$$(g_r + N_{rk} - 1)! = (g_r + N'_{rk})! = (g_r + N'_{rk})(g_r + N'_{rk} - 1)!,$$

resulta que

$$\frac{\mathscr{W}'_{rk}}{\mathscr{W}_k} = \frac{N_{rk}}{g_r + N'_{rk}}$$

o sea,

$$N_{rk}\mathscr{W}_k = (g_r + N'_{rk})\mathscr{W}'_{rk}$$

y sumando para todos los macroestados,

$$\sum_k N_{rk}\mathscr{W}_k = g_r \sum_k \mathscr{W}'_{rk} + \sum_k N'_{rk}\mathscr{W}'_{rk}.$$

Teniendo en cuenta la ecuación (11-8), el primer miembro resulta ser igual a $\bar{N}_r\Omega$. En el segundo miembro, el término $g_r \sum_k \mathscr{W}'_{rk}$ es igual a $g_r\Omega'_r$ y el último término igual a $\bar{N}'_r\Omega'_r$. Por consiguiente,

$$\bar{N}_r\Omega = (g_r + \bar{N}'_r)\Omega'_r$$

y

$$\frac{\bar{N}_r}{g_r + \bar{N}'_r} = \frac{\Omega'_r}{\Omega}. \tag{11-35}$$

En un sistema macroscópico con números de ocupación muy grandes, la extracción de una partícula de un nivel dará lugar solamente a un cambio

relativamente pequeño en el número de ocupación medio del nivel y sin error apreciable, podemos hacer $\bar{N}'_r = \bar{N}_r$, de modo que

$$\frac{\bar{N}_r}{g_r + \bar{N}_r} = \frac{\Omega'_r}{\Omega_r}. \tag{11-36}$$

Tomando logaritmos neperianos en ambos miembros, resulta

$$\ln \frac{\bar{N}_r}{g_r + \bar{N}_r} = \ln \frac{\Omega'_r}{\Omega}.$$

Pero

$$\ln \frac{\Omega'_r}{\Omega} = \ln \Omega'_r - \ln \Omega$$

y como, según la ecuación (11-24), $S = k_B \ln \Omega$,

$$\ln \frac{\bar{N}_r}{g_r + \bar{N}_r} = \frac{S' - S}{k_B} = \frac{\Delta S}{k_B}. \tag{11-37}$$

De acuerdo con los principios termodinámicos la diferencia de entropía ΔS entre dos estados de un sistema abierto, no aislado, en el cual el volumen (o la variable extensiva apropiada) es constante, está relacionada con la diferencia de energía ΔU, la diferencia del número de partículas ΔN y la temperatura T por la ecuación (8-11):

$$T\,\Delta S = \Delta U - \mu\,\Delta N,$$

en donde μ es ahora el potencial químico *por partícula*. Para los dos estados que estamos considerando

$$\Delta U = -\epsilon_r, \qquad \Delta N = -1$$

y, por tanto,

$$\Delta S = \frac{\mu - \epsilon_r}{T}.$$

Teniendo en cuenta la ecuación (11-37), como el nivel r se tomó arbitrariamente y podía haber sido cualquier nivel j,

$$\ln \frac{\bar{N}_j}{g_j + \bar{N}_j} = \frac{\mu - \epsilon_j}{k_B T};$$

y

$$\frac{g_j + \bar{N}_j}{\bar{N}_j} = \frac{g_j}{\bar{N}_j} + 1 = \exp \frac{\epsilon_j - \mu}{k_B T},$$

que puede escribirse en la forma

$$\frac{\bar{N}_j}{g_j} = \frac{1}{\exp\left(\dfrac{\epsilon_j - \mu}{k_B T}\right) - 1}. \tag{11-38}$$

Esta ecuación es la *función de distribución de Bose-Einstein.* Expresa el número de ocupación medio por estado en cualquier nivel j, $\bar{N}_j/g_a$ en función de la energía ϵ_j del estado, el potencial químico μ, la constante universal k_B y la temperatura T. Naturalmente, para aplicar la ecuación a un sistema concreto, debemos conocer la expresión de las energías ϵ_j de los niveles permitidos de energía y del potencial químico μ. En el apéndice D puede verse otra deducción de la ecuación (11-38).

11-10 FUNCIÓN DE DISTRIBUCIÓN DE FERMI-DIRAC

Para deducir la función de distribución en la estadística F-D, consideremos otra vez dos conjuntos en los cuales los números de partículas son, respectivamente, N y $N' = N - 1$. En cualquier par de macroestados correspondientes, $N'_{jk} = N_{jk}$ en todos los niveles, excepto un nivel arbitrario r; en el nivel r, $N'_{rk} = N_{rk} - 1$. Las energías correspondientes son U y $U' = U - \epsilon_r$.

La parte (a) de la fig. 11-10 es igual que la fig. 11-6 y muestra los posibles macroestados de un conjunto de $N = 6$ partículas y $U = 6\epsilon$ para un conjunto que cumple la estadística F-D y en el cual, los niveles de energía están igualmente espaciados y $g_j = 3$ en cada nivel. La parte (b) es el diagrama correspondiente a un conjunto de $N' = 5$ partículas, en el que se ha escogido como nivel arbitrario r el nivel 2, de modo que $U' = U - 2\epsilon = 4\epsilon$. De nuevo resulta que en cada par de macroestados correspondientes los números de ocupación son los mismos en todos los niveles, excepto en el nivel 2 y que en este nivel $N'_{2k} = N_{2k} - 1$.

Las probabilidades termodinámicas de los macroestados correspondientes en los conjuntos sin prima y con prima son

$$\mathscr{W}_k = \prod_j \frac{g_j!}{(g_j - N_{jk})!\,N_{jk}!},$$

$$\mathscr{W}'_{rk} = \prod_j \frac{g_j!}{(g_j - N'_{jk})!\,N'_{jk}!}.$$

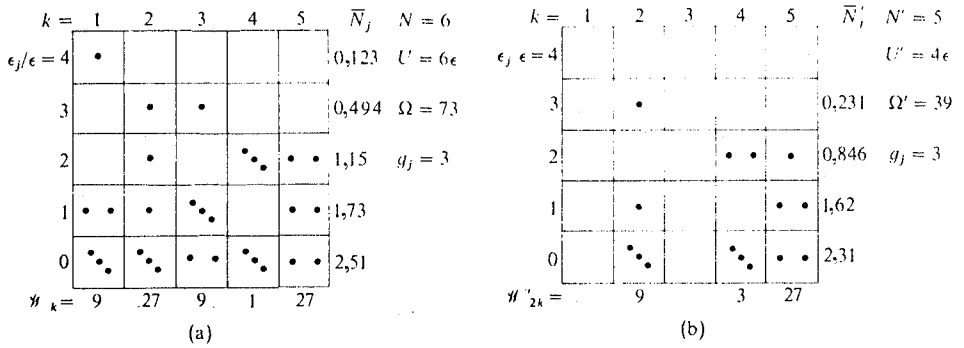


Fig. 11-10 (a) Los posibles macroestados de un conjunto de 6 partículas que cumplen la estadística F-D cuando $U = 6\epsilon$. (b) Los posibles macroestados cuando se extrae una partícula del nivel 2 del conjunto de la parte (a). La probabilidad termodinámica de cada macroestado se halla al pie del cuadro y el número de ocupación medio de cada nivel a la derecha del mismo.

Por tanto,

$$\frac{\mathscr{W}'_{rk}}{\mathscr{W}_{rk}} = \prod_j \frac{(g_j - N_{jk})!}{(g_j - N'_{jk})!} \frac{N_{jk}!}{N'_{jk}!},$$

que después de simplificar, resulta

$$\frac{\mathscr{W}'_{rk}}{\mathscr{W}_k} = \frac{N_{rk}}{g_r - N'_{rk}}$$

o sea,

$$N_{rk}\mathscr{W}_k = (g_r - N'_{rk})\mathscr{W}'_{rk}.$$

Sumando para todos los valores de k, tenemos

$$\sum_k N_{rk}\mathscr{W}_k = g_r \sum_k \mathscr{W}'_{rk} - \sum_k N'_{rk}\mathscr{W}'_{rk}$$

y

$$\frac{\bar{N}_r}{g_r - \bar{N}'_r} = \frac{\Omega'_r}{\Omega}. \qquad (11\text{–}39)$$

Aquí podemos hacer $\bar{N}'_r = \bar{N}_r$, ya que si los estados están suficientemente degenerados, N_r y N'_r pueden ser mucho mayores que la unidad. Por el mismo razonamiento que en la estadística B-E

$$\frac{\bar{N}_j}{g_j} = \frac{1}{\exp\left(\dfrac{\epsilon_j - \mu}{k_B T}\right) + 1}, \qquad (11\text{–}40)$$

que es la *función de distribución de Fermi-Dirac*. Difiere de la distribución B-E en el término + 1 del denominador en lugar de — 1.

11-11 FUNCIÓN DE DISTRIBUCIÓN CLÁSICA

En muchos sistemas de partículas indiscernibles, el número medio de partículas $\bar{N}_j$ en un nivel es mucho menor que el número de estados g_j en dicho nivel, de tal modo que el número medio de partículas por estado, $\bar{N}_j/g_j$, es muy pequeño. El denominador de las ecuaciones (11-38) y (11-40) debe ser entonces muy grande; el 1 puede despreciarse y las funciones de distribución de B-E y F-D se reducen ambas a

$$\frac{\bar{N}_j}{g_j} = \exp\frac{\mu - \epsilon_j}{k_B T}, \qquad (11\text{–}41)$$

que es la *función de distribución clásica.*

11-12 COMPARACIÓN DE LAS FUNCIONES DE DISTRIBUCIÓN PARA PARTÍCULAS INDISCERNIBLES

Las funciones de distribución para partículas indiscernibles pueden estar todas representadas por la ecuación

$$\frac{\bar{N}_j}{g_j} = \frac{1}{\exp\left(\dfrac{\epsilon_j - \mu}{k_B T}\right) + a}, \qquad (11\text{–}42)$$

en donde $a = -1$ en la estadística B-E, $a = +1$ en la estadística F-D y $a = 0$ en la estadística clásica.

Las curvas de la fig. 11-11 son gráficas del número medio de partículas por estado, $\bar{N}_j/g_j$ a una temperatura determinada, para las estadísticas B-E y F-D, representadas como funciones de la magnitud sin dimensiones $(\epsilon_j - \mu)/k_B T$. (La energía, por tanto, crece hacia la derecha.) Lógicamente, las orde-

nadas de las curvas tienen significado sólo para aquellas abscisas que corresponden a la energía ϵ_j en alguno de sus valores permitidos. Cuando $\bar{N}_j/g_j$ es muy pequeño, las distribuciones B-E y F-D coinciden muy aproximadamente y ambas se reducen a la distribución clásica.

Obsérvese que cuando $\epsilon_j = \mu$, el valor de $\bar{N}_j/g_j$ en la estadística B-E se hace infinito y para aquellos niveles en los cuales ϵ_j es menor que μ, se hace negativo y, por tanto, carece de significado. Es decir, en esta estadística, el potencial químico debe ser menor que la energía del nivel de energía más bajo admisible. Las partículas «prefieren» concentrarse en niveles para los cuales ϵ_j es sólo ligeramente mayor que μ.

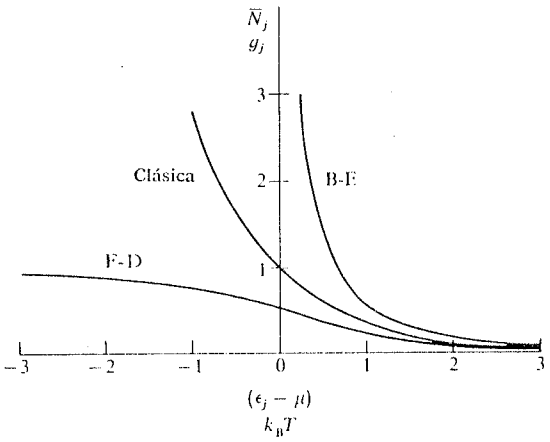


Fig. 11-11 Gráficos de las funciones de distribución de Bose-Einstein, de Fermi-Dirac y clásica.

En la estadística F-D, por otra parte, todos los niveles, hasta el más bajo, están poblados y cuando ϵ_j disminuye, $\bar{N}_j/g_j$ se aproxima a 1. Es decir, los niveles de baja energía están poblados casi uniformemente con una partícula por estado.

La curva correspondiente a la estadística clásica carece de significado, excepto para valores grandes de $(\epsilon_j - \mu)/kT$. Está dibujada en la fig. 11-11 sólo a efectos de comparación. Si la ordenada de la fig. 11-11 representa $\bar{N}_j/Ng_j$ en lugar de $\bar{N}_j/g_j$, esta curva es la función de distribución para la estadística M-B que se desarrolla en la sección siguiente.

11-13 FUNCIÓN DE DISTRIBUCIÓN DE MAXWELL-BOLTZMANN

La función de distribución en la estadística M-B se deduce del mismo modo que en las estadísticas B-E y F-D. La parte (a) de la fig. 11-12 es igual que

la fig. 11-8, en la cual los puntos representan los números de ocupación de un conjunto de $N = 6$ partículas y de energía $U = 6\epsilon$. La parte (b) muestra los posibles macroestados de un conjunto de $N' = N - 1 = 5$ partículas y en este conjunto se ha elegido el nivel 2 como nivel arbitrario r, de modo que $U' = U - 2\epsilon = 4\epsilon$. Los únicos macroestados posibles del conjunto con prima son aquellos en los cuales el nivel 2 está ocupado en el conjunto sin prima. En cualquier par de macroestados correspondientes, los números de ocupación son los mismos en todos los niveles, excepto en el nivel 2, en que $N'_{2k} = N_{2k} - 1$.

Las probabilidades termodinámicas de los macroestados correspondientes en los conjuntos sin prima y con prima son, respectivamente

$$\mathscr{W}_k = N! \prod_j \frac{g_j^{N_j}}{N_j!},$$

$$\mathscr{W}'_k = N'! \prod_j \frac{g_j^{N'_j}}{N'_j!}.$$

Por tanto,

$$\frac{\mathscr{W}'_{rk}}{\mathscr{W}_k} = \frac{N'!}{N!} \prod_j \frac{g_j^{N'_{jk}} N_{jk}!}{g_j^{N_{jk}} N'_{jk}!},$$

que se simplifica a

$$\frac{\mathscr{W}'_{rk}}{\mathscr{W}_k} = \frac{N_{rk}}{Ng_r}$$

o sea,

$$N_{rk}\mathscr{W}_k = Ng_r\mathscr{W}'_{rk}.$$

Sumando para todos los macroestados, tenemos

$$\frac{\bar{N}_r}{Ng_r} = \frac{\Omega'_r}{\Omega} \tag{11-43}$$

y por el mismo procedimiento que antes,

$$\frac{\bar{N}_j/N}{g_j} = \exp\frac{\mu - \epsilon_j}{k_B T}, \tag{11-44}$$

que es la *función de distribución de Maxwell-Boltzmann*. Difiere de la función de distribución clásica (que a veces se denomina función «corregida»

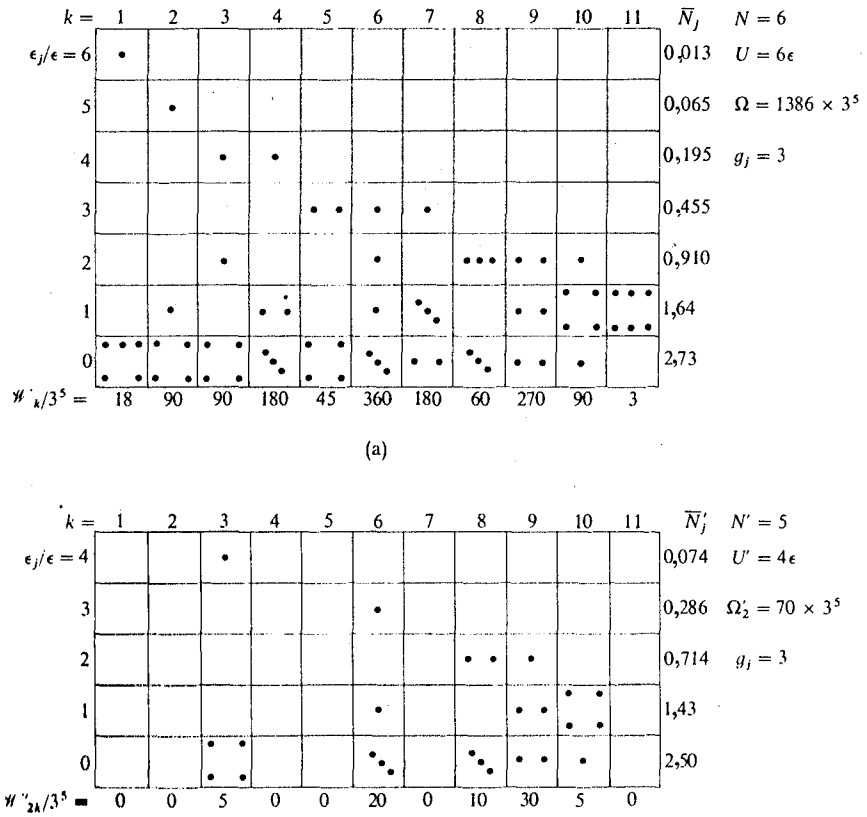


Fig. 11-12 (a) Los posibles macroestados de un conjunto de 6 partículas que cumplen la estadística M-B cuando $U = 6\epsilon$. (b) Los posibles macroestados cuando una partícula del conjunto anterior se extrae del nivel 2. La probabilidad termodinámica de cada macroestado se halla al pie del cuadro y el número de ocupación medio de cada nivel a la derecha del mismo.

de Boltzmann) en que el numerador del primer miembro es el número *fraccional* medio de partículas en el nivel j, $\bar{N}_j/N$, de tal modo que el primer miembro representa el número *fraccional* de partículas por estado en un nivel.

11-14 FUNCIÓN DE PARTICIÓN

La función de distribución de la estadística de Maxwell-Boltzmann puede escribirse en la forma

$$\bar{N}_j = N\left(\exp\frac{\mu}{k_B T}\right) g_j \exp\frac{-\epsilon_j}{k_B T}.$$

Como $\sum_j \bar{N}_j = N$ y el potencial químico μ no depende de j, resulta que

$$\sum_j \bar{N}_j = N = N\left(\exp\frac{\mu}{k_B T}\right) \sum_j g_j \exp\frac{-\epsilon_j}{k_B T}.$$

La suma del primer término se denomina *función de partición* o *suma de estados* y se representa por Z (del alemán *Zustandssumme*, suma de estados), aunque a veces se representa por otros símbolos.

$$Z \equiv \sum_j g_j \exp\frac{-\epsilon_j}{k_B T}. \tag{11-45}$$

La función de partición depende sólo de la temperatura T y de los parámetros que determinan los niveles de energía. De las dos ecuaciones anteriores resulta que en la estadística M-B

$$\exp\frac{\mu}{k_B T} = \frac{1}{Z}, \tag{11-46}$$

y, por tanto, la función de distribución M-B toma la forma

$$\frac{\bar{N}_j}{g_j} = \frac{N}{Z}\exp\frac{-\epsilon_j}{k_B T}. \tag{11-47}$$

Así, para un sistema determinado, el número de partículas medio por estado en cualquier nivel disminuye exponencialmente con la energía ϵ_j de dicho nivel y cuanto menor es la temperatura T, más rápida es la velocidad de decrecimiento.

La función de distribución clásica puede escribirse en la forma

$$\bar{N}_j = \left(\exp\frac{\mu}{k_B T}\right) g_j \exp\frac{-\epsilon_j}{k_B T},$$

y sumando para todos los valores de j, tenemos

$$\sum_j \bar{N}_j = N = \left(\exp\frac{\mu}{k_B T}\right) \sum_j g_j \exp\frac{-\epsilon_j}{k_B T}.$$

Así pues, si la función de partición Z se define de la misma forma que en la estadística M-B, resulta

$$\exp\frac{\mu}{k_B T} = \frac{N}{Z} \tag{11-48}$$

y la función de distribución clásica puede expresarse como

$$\frac{\bar{N}_j}{g_j} = \frac{N}{Z}\exp\frac{-\epsilon_j}{k_B T} \tag{11-49}$$

que tiene la misma forma que la distribución M-B.

A causa de la forma de las funciones de distribución B-E y F-D éstas no pueden expresarse con dependencia de la función de partición de una sola partícula y se considerarán más adelante.

11-15 PROPIEDADES TERMODINÁMICAS DE UN SISTEMA

La importancia de la función de partición Z reside en el hecho de que en la estadística de Maxwell-Boltzmann y en la clásica, todas las propiedades termodinámicas de un sistema pueden expresarse en función de ln Z y sus derivadas parciales. Así, el primer paso al aplicar los métodos estadísticos a dicho sistema, es evaluar la función de partición del sistema.

Debe recordarse que todas las propiedades termodinámicas de un sistema están completamente determinadas por su *ecuación característica*, es decir, la función de Helmholtz expresada en función de X y T o la función de Gibbs expresada en función de Y y T. Aquí, X e Y representan cualquier par de variables relacionadas, tal como el volumen V y la presión P.

Comencemos por deducir las expresiones de las funciones de Gibbs y de Helmholtz en función de ln Z. Como se demostró en la sección 8-1, estas funciones están relacionadas con el potencial químico μ por la ecuación

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,X}. \tag{11-50}$$

Para un sistema que cumpla la estadística M-B, el potencial químico del sistema viene relacionado con la función de partición por la ecuación (11-46):

$$\mu = -k_B T \ln Z. \tag{11-51}$$

En estadística clásica, el potencial químico se expresa por la ecuación (11-48):

$$\mu = -k_B T(\ln Z - \ln N). \tag{11-52}$$

La función de partición $Z = \sum g_j \exp(-\epsilon_j/k_B T)$ es una función de la temperatura del sistema y de los parámetros que determinan los niveles de energía del sistema (como el volumen V o la intensidad del campo magnético $\mathcal{H}$). Así, las ecuaciones (11-51) y (11-52) expresan μ en función de X o Y.

Consideremos en primer lugar un sistema de partículas indiscernibles que cumple la estadística clásica y en el cual los niveles de energía son funciones de un parámetro extensivo X. La función de partición es entonces una función de X y T y como éstas son las variables «naturales» de la función F de Helmholtz, resulta de las ecuaciones (11-50) y (11-52),

$$\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,X} = -k_B T(\ln Z - \ln N). \tag{11-53}$$

El segundo miembro de esta ecuación es constante cuando lo son X y T. Integrando para X y T constantes, resulta

$$F = -N k_B T(\ln Z - \ln N + 1), \tag{11-54}$$

ya que $\int N \ln N \, dN = N \ln N - N$. La ecuación (11-53) se satisface si se suma al segundo miembro de la ecuación (11-54), cualquier función $f(T, X)$, pero como F debe ser cero para $N = 0$, resulta que $f(T, X) = 0$. La ecuación (11-54) es una expresión de F en función de N, T y X; por tanto, todas las propiedades termodinámicas del sistema pueden determinarse por los métodos de la sección 7-2.

La entropía S viene expresada por $S = -(\partial F/\partial T)_{N,X}$, de modo que

$$S = N k_B T\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_X + N k_B(\ln Z - \ln N + 1). \tag{11-55}$$

Como $U = F + TS$, la energía interna es

$$U = N k_B T^2\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_X. \tag{11-56}$$

La expresión de la entropía puede escribirse ahora en la forma

$$S = \frac{U}{T} + Nk_B(\ln Z - \ln N + 1). \tag{11-57}$$

La variable intensiva Y asociada con la variable extensiva X se expresa en la forma $Y = -(\partial F/\partial X)_{N,T}$, de modo que

$$Y = Nk_BT\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial X}\right)_T, \tag{11-58}$$

que es la ecuación de estado del sistema, que expresa Y en función de N, T y X. Así, todas las propiedades termodinámicas de este sistema pueden determinarse si se conoce Z en función de X y T.

Para un sistema de un componente, la función de Gibbs es $G = \mu N$, de modo que, según la ecuación (11-52),

$$G = -Nk_BT(\ln Z - \ln N). \tag{11-59}$$

Pero, en general, para las variables X e Y,

$$G = U - TS - YX = F + YX$$

y

$$G - F = YX.$$

Según las ecuaciones (11-54) y (11-59),

$$G - F = Nk_BT,$$

de modo que para cualquier sistema que cumpla la estadística clásica y en el cual los niveles de energía sean funciones de un solo parámetro extensivo X,

$$YX = Nk_BT. \tag{11-60}$$

En el caso especial de que el parámetro X sea el volumen V e Y la presión,

$$PV = Nk_BT.$$

Esta es la ecuación de estado de un gas ideal, como se dedujo por la teoría cinética, siempre que la constante universal k_B introducida anteriormente sólo como constante de proporcionalidad de la ecuación $S = k_B \ln \Omega$, sea igual a la constante de Boltzmann $k = R/N_A$. Como k_B es una constante *universal*, que en este caso especial es igual a R/N_A, valdrá siempre R/N_A, cualquiera que sea la naturaleza de un conjunto. En el futuro, para mayor simplicidad, suprimiremos el subíndice B y escribiremos simplemente $S = k \ln \Omega$.

A primera vista es sorprendente que obtengamos sólo la ecuación de estado del gas ideal. Sin embargo, la función de partición puede expresarse sólo por la suma de estados de partículas aisladas que no interaccionan. Esta es la misma condición necesaria para deducir la ley de los gases ideales a partir de la teoría cinética.

Con esta notación las expresiones de las propiedades termodinámicas de un sistema que cumple la estadística clásica y cuyos niveles de energía están determinados por el parámetro extensivo X son las siguientes:

$$F = -NkT(\ln Z - \ln N + 1), \tag{11-61}$$

$$U = NkT^2\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_X, \tag{11-62}$$

$$S = \frac{U}{T} + Nk(\ln Z - \ln N + 1) \tag{11-63}$$

y

$$Y = NkT\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial X}\right)_T. \tag{11-64}$$

Se deja como ejercicio (problema 11-30) demostrar que para un sistema de partículas discernibles que siguen la estadística M-B y en el cual los niveles de energía se hallan determinados por un parámetro extensivo X, las expresiones de U e Y no se modifican, pero las de F y S son

$$F = -NkT \ln Z \tag{11-65}$$

y

$$S = \frac{U}{T} + Nk \ln Z. \tag{11-66}$$

Estas expresiones difieren de las correspondientes a las partículas indiscernibles en un término proporcional a $N \ln N - N$. (Véase problema 11-31.)

Como segundo ejemplo, consideremos un sistema de partículas discernibles que siguen la estadística M-B y para el cual los niveles de energía son funciones de un parámetro intensivo Y. Entonces Z es función de Y y T y como éstas son las variables «naturales» de la función de Gibbs, tenemos, según las ecuaciones (11-50) y (11-51),

$$\left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,Y} = -kT \ln Z. \tag{11-67}$$

El segundo miembro de esta ecuación es constante cuando lo son T e Y. Integrando a T e Y constantes, resulta

$$G = -NkT \ln Z. \tag{11-68}$$

La función arbitraria $g(T, Y)$ que debería sumarse al segundo miembro de la ecuación (11-68) es de nuevo cero, ya que $G = 0$ cuando $N = 0$. Esta ecuación parece contradecir a primera vista la ecuación (11-65), ya que $F \neq G$. Sin embargo, la ecuación (11-65) está deducida para un sistema en el cual los niveles de energía son funciones de un parámetro extensivo X, mientras que la ecuación (11-68) se aplica a un sistema en el cual los niveles de energía dependen de un parámetro intensivo Y.

La entropía viene ahora dada por $S = -(\partial G/\partial T)_{N,Y}$ y, por tanto,

$$S = NkT\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_Y + Nk \ln Z. \tag{11-69}$$

La entropía H es igual a $G + TS$, de modo que

$$H = NkT^2\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_Y \tag{11-70}$$

y la ecuación (11-69) toma la forma

$$S = \frac{H}{T} + Nk \ln Z. \tag{11-71}$$

La ecuación de estado viene dada por

$$X = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{N,T} = -NkT\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial Y}\right)_T. \tag{11-72}$$

Si el parámetro Y es la intensidad de un campo de fuerzas conservativas, la única energía de la partícula es su energía *potencial* (gravitatoria, magnética o eléctrica). La energía interna del sistema es, por tanto, cero y su energía total E es exclusivamente su energía potencial E_p. Si X representa la variable extensiva asociada con la variable intensiva Y, la energía potencial $E_p = YX$. Por tanto, como la entalpía H viene definida por $H = U + YX$ y $U = 0$, resulta

$$E = E_p = H,$$

y las ecuaciones (11-70) y (11-71) pueden escribirse en la forma

$$E = NkT^2\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_Y \tag{11-73}$$

y

$$S = \frac{E}{T} + Nk \ln Z. \tag{11-74}$$

Se ha supuesto hasta ahora en esta sección que los niveles de energía eran funciones de una sola variable extensiva X o de una sola variable intensiva Y. Consideremos a continuación el caso más general de un sistema *multivariable*, en el cual los niveles son funciones de más de una variable independiente. Limitaremos el caso a sistemas cuyos niveles de energía sean funciones de sólo *dos* variables, una de las cuales sea una variable extensiva X_1 y la otra una variable intensiva Y_2 que consideraremos como la intensidad de un campo de fuerzas conservativas.

Si el sistema se describe por la estadística de Maxwell-Boltzmann o por la clásica, podemos continuar definiendo la función de partición como

$$Z = \sum_j g_j \exp\left(\frac{-\epsilon_j}{kT}\right).$$

La única diferencia es que las ϵ_j son ahora funciones tanto de X_1 como de Y_2 y la función de partición es una función de T, X_1 e Y_2. Como el sistema tiene energía interna U y energía potencial $E_p = Y_2X_2$, su energía total E es

$$E = U + E_p = U + Y_2X_2$$

y, por tanto, utilizaremos la función generalizada de Helmholtz F^*, definida por la ecuación (7-34) en la forma

$$F^* \equiv E - TS = U - TS + Y_2X_2.$$

El potencial químico es ahora

$$\mu = \left(\frac{\partial F^*}{\partial N}\right)_{T,X_1,Y_2}.$$

Si el sistema cumple la estadística clásica,

$$\mu = -kT(\ln Z - \ln N)$$

e integrando para valores constantes de T, X_1, Y_2, resulta

$$F^* = -NkT(\ln Z - \ln N + 1), \tag{11-75}$$

haciendo como antes la función arbitraria de X_1, Y_2 y T igual a cero.

Las variables Y_1 y X_2 asociadas con las variables X_1 e Y_2 vienen dadas por

$$Y_1 = -\left(\frac{\partial F^*}{\partial X_1}\right)_{N,T,Y_2} = NkT\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial X_1}\right)_{T,Y_2}, \tag{11-76}$$

$$X_2 = \left(\frac{\partial F^*}{\partial Y_2}\right)_{N,T,X_1} = -NkT\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial Y_2}\right)_{T,X_1}. \tag{11-77}$$

El sistema posee, pues, *dos* ecuaciones de estado, expresando Y_1 y X_2 en función de N, T, X_1 e Y_2.

La entropía S es

$$S = -\left(\frac{\partial F^*}{\partial T}\right)_{N,X_1,Y_2} = NkT\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_{X_1,Y_2} + Nk(\ln Z - \ln N + 1). \tag{11-78}$$

La energía total E es igual a $F^* + TS$, de modo que

$$E = NkT^2\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_{X_1,Y_2} \tag{11-79}$$

y, por tanto,

$$S = \frac{E}{T} + Nk(\ln Z - \ln N + 1). \tag{11-80}$$

Si el sistema sigue la estadística de Maxwell-Boltzmann,

$$\mu = -kT \ln Z$$

y por un razonamiento semejante,

$$F^* = -NkT \ln Z. \tag{11-81}$$

Las variables Y_1 y X_2 se hallan de nuevo determinadas por las ecuaciones (11-75) y (11-76). La entropía es

$$S = NkT\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_{X_1,Y_2} + Nk \ln Z. \tag{11-82}$$

La energía total es

$$E = NkT^2\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_{X_1,Y_2}, \tag{11-83}$$

de modo que puede escribirse también

$$S = \frac{E}{T} + Nk \ln Z. \tag{11-84}$$

En cualquier estadística, la energía potencial $E_p = Y_2X_2$ y la energía interna U es

$$U = E - E_p = E - Y_2X_2. \tag{11-85}$$

En los próximos dos capítulos trataremos ejemplos concretos de las relaciones generales deducidas en esta sección.

PROBLEMAS

11-1 Utilizando la mecánica cuántica, demostrar que los niveles de energía de un pozo cuadrado infinito unidimensional de anchura L se expresan también por la ecuación (11-3).

11-2 (a) Tabular los valores de los números cuánticos n_x, n_y, n_z para los doce niveles de energía más bajos de una partícula libre en un recipiente de volumen V. (b) ¿Cuál es el orden de degeneración g de cada nivel? (c) Determinar la energía de cada nivel en unidades de $h^2/8mV^{2/3}$. (d) ¿Están los niveles de energía igualmente espaciados?

11-3 Calcular el valor de n_j en el cual un átomo de oxígeno confinado en una caja cúbica de 1 cm de lado posee la misma energía que el nivel más bajo accesible a un átomo de helio confinado en una caja cúbica de 2×10^{-10} m de arista.

11-4 Cinco partículas indiscernibles han de distribuirse entre los cuatro niveles de energía igualmente espaciados que se indican en la fig. 11-2 sin restricción en el número de partículas en cada estado de energía. Si la energía total es $12\epsilon_1$: (a) especificar el número de ocupación de cada nivel para cada macroestado y (b) determinar el número de microestados de cada macroestado, conocidos los estados de energía representados en la fig. 11-2.

11-5 (a) Determinar el número de macroestados de un conjunto de cuatro partículas distribuidas entre dos niveles de energía, uno de los cuales posee una degeneración doble. (b) Determinar la probabilidad termodinámica de cada macroestado si no existe restricción en el número de partículas de cada estado de energía y las partículas son indiscernibles, (c) discernibles. (d) Calcular la probabilidad termodinámica del conjunto en las partes (b) y (c).

11-6 En una variante del *poker* se reparten siete cartas a cada jugador. Gana el que obtiene mejor mano de cinco de estas cartas. Las cartas se mezclan bien des-

pués de cada partida. (a) ¿Cuántas manos diferentes de siete cartas pueden hacerse de una baraja de 52 cartas? (b) Si existen cuatro jugadores, ¿de cuántas formas diferentes pueden distribuirse las cartas si los jugadores son discernibles? (c) ¿Cuántas jugadas distintas de cinco cartas pueden obtenerse de una mano de siete cartas?

11-7 En el ejemplo ilustrado en la fig. 11-4 determinar: (a) la probabilidad termodinámica $\mathscr{W}_k$ de cada macroestado, (b) el número total de microestados del conjunto Ω, (c) el número de ocupación medio de cada nivel y (d) la suma de los números de ocupación medios.

11-8 Resolver el problema 11-7 para un sistema de siete partículas indiscernibles que siguen la estadística B-E y que tiene una energía total $U = 6\epsilon$.

11-9 (a) Construir un diagrama similar a la fig. 11-6, pero con ocho niveles de energía. Determinar los posibles macroestados del sistema si la energía es $U = 7\epsilon$ para seis partículas indiscernibles, siguiendo la estadística B-E. (b) Calcular la probabilidad termodinámica de cada macroestado y (c) demostrar que el número total de microestados posibles es $\Omega = 2340$. (d) Determinar el número de ocupación medio de cada nivel.

11-10 (a) Suponer que en la estadística F-D el nivel j incluye tres estados (1), (2), (3) y dos partículas a y b. Si seleccionamos la sucesión particular de números (1), (2), (3), escribir las posibles sucesiones distintas de letras y números y demostrar que esto concuerda con la ecuación (11-15). (b) ¿Cuántas sucesiones distintas de números son posibles? (c) ¿Cuál es el número total de sucesiones posibles diferentes de letras y números?

11-11 Demostrar que en la estadística de Fermi-Dirac, si el nivel j está totalmente ocupado con una partícula por estado, $\mathscr{W}_k = 1$, y que existe una sola forma de distribuir las partículas entre los estados de energía de dicho nivel.

11-12 Resolver el problema 11-9 para seis partículas indiscernibles que siguen la estadística F-D. En este caso $\Omega = 162$.

11-13 Resolver el problema 11-9 para seis partículas discernibles que siguen la estadística M-B. En este caso $\Omega = 5{,}77 \times 10^5$.

11-14 Tenemos 30 partículas discernibles distribuidas entre tres niveles de energía no degenerados denominados 1, 2, 3, tales que $N_1 = N_2 = N_3 = 10$. Las energías de los niveles son $\epsilon_1 = 2$ eV, $\epsilon_2 = 4$ eV, $\epsilon_3 = 6$ eV. (a) Si el cambio en el número de ocupación del nivel 2 es $\delta N_2 = -2$, determinar δN_1 y δN_3, de modo que $\delta E = 0$. (b) Determinar la probabilidad termodinámica del macroestado antes y después del cambio.

11-15 Seis partículas discernibles están distribuidas entre tres niveles de energía no degenerados. El nivel 1 se encuentra a energía cero; el nivel 2 posee una energía ϵ; y el nivel 3 posee una energía 2ϵ. (a) Calcular el número total de microestados del sistema. (b) Calcular el número de microestados para el caso en que existen tres partículas en el nivel 1, dos en el nivel 2 y una en el nivel 3. (c) Determinar la energía de la distribución que corresponde al valor máximo de $\mathscr{W}_k$. (d) Calcular el número total de microestados si la energía total de las seis partículas es 5ϵ.

11-16 Cinco partículas están distribuidas entre los estados de los cuatro niveles de energía igualmente espaciados que se indican en la fig. 11-2, de tal modo que la

energía total es $12\epsilon_1$. Calcular la probabilidad termodinámica de cada macroestado y el número de ocupación medio de cada nivel si las partículas cumplen: (a) la estadística B-E, (b) la estadística F-D, (c) la estadística M-B.

11-17 Calcular la variación de entropía de cada uno de los sistemas ilustrados en las figs. 11-4, 11-6 y 11-8 cuando existe un nivel de energía adicional accesible a las partículas y la energía total se incrementa a 7ϵ. [Véanse los problemas 11-9, 11-12 y 11-13.]

11-18 La energía interna de las seis partículas indiscernibles de la fig. 11-4 se incrementa reversiblemente de 6ϵ a 7ϵ sin realizar trabajo, pero sólo pueden ocuparse hasta el nivel número 6. (a) Mostrar explícitamente que $d'Q_r = \sum_j \epsilon_j \, d\bar{N}_j$ y (b) determinar el incremento de entropía del sistema.

11-19 (a) Construir un diagrama semejante a la parte (b) de la fig. 11-9, pero seleccionando el nivel 3 como nivel arbitrario r, de modo que $U' = 6\epsilon - 3\epsilon = 3\epsilon$. Obsérvese que todo posible macroestado del sistema con prima corresponde a un macroestado del sistema sin prima y que, con excepción del nivel 3, los números de ocupación de todos los niveles son los mismos en cada par de macroestados correspondientes. (b) ¿Cuántos macroestados posibles existen en el sistema con prima? (c) ¿Cuántos microestados? (d) Calcular el número de ocupación medio de los niveles del sistema con prima. (e) Utilizar la ecuación (11-35) para calcular el número de ocupación medio del nivel 3 del sistema con prima. (f) Calcular la variación de entropía del sistema sin prima que se produce al extraer una partícula del nivel 3.

11-20 Completar los pasos de la deducción de: (a) la ecuación (11-39) y (b) la ecuación (11-40).

11-21 (a) Construir un diagrama semejante a la parte (b) de la fig. 11-10 pero seleccionando el nivel 3 como nivel arbitrario r, de modo que $U' = 3\epsilon$. (b) Calcular el número de microestados accesibles al sistema con prima. (c) Determinar el número de ocupación medio de los niveles del sistema con prima. (d) Utilizar la ecuación (11-39) para calcular el número de ocupación medio del nivel 3 del sistema con prima. (e) Calcular la variación de entropía del sistema sin prima después de extraer una partícula del nivel 3.

11-22 Demostrar que la ecuación (11-13) para $\mathscr{W}_{\text{B-E}}$ y la ecuación (11-17) para $\mathscr{W}_{\text{F-D}}$ se reducen ambas a

$$\mathscr{W}_c = \prod_j \frac{g_j^{N_j}}{N_j!} \tag{11-86}$$

en el límite en que $g_j \gg N_j$. Esta es la probabilidad termodinámica de un sistema que cumple la estadística clásica.

11-23 Por un método semejante al expuesto en la sección 11-9, demostrar que la ecuación (11-86) del problema anterior conduce a la función de distribución de la ecuación (11-41).

11-24 Demostrar que la ecuación (11-13) para $\mathscr{W}_{\text{B-E}}$, la ecuación (11-17) para $\mathscr{W}_{\text{F-D}}$ y la ecuación (11-86) (problema 11-22) para la estadística clásica pueden estar todas ellas representadas por

$$\mathscr{W} = \prod_j \frac{g_j(g_j - a)(g_j - 2a) \cdots [g_j - (N_j - 1)a]}{N_j!},$$

en donde a posee los valores dados en la sección 11-12.

11-25 Completar las etapas de la deducción de la función de distribución de Maxwell-Boltzmann efectuada en la sección 11-13.

11-26 Deducir la función de distribución de Maxwell-Boltzmann por el método de la sección 11-13, pero suponiendo que se extraen n partículas del nivel r del sistema sin prima, en donde $n \ll N$.

11-27 (a) Construir un diagrama semejante a la parte (b) de la fig. 11-12, pero seleccionando el nivel 3 como nivel arbitrario r, de modo que $U' = 3\epsilon$. (b) Calcular el número de microestados accesibles al sistema con prima. (c) Calcular el número de ocupación medio de los niveles del sistema con prima. (d) Calcular la variación de entropía del sistema sin prima al extraer una partícula del nivel 3.

11-28 Sustituir la función de distribución de Maxwell-Boltzmann en la ecuación (11-29), expresión de la variación de entropía de un sistema en un proceso reversible, para obtener

$$S = -k \sum_j \bar{N}_j \ln \frac{\bar{N}_j}{g_j}.$$

11-29 Siete partículas discernibles se distribuyen en dos niveles de energía. El nivel superior es no degenerado y posee una energía de 10^{-3} eV superior a la del nivel inferior, que es dos veces degenerado. (a) Calcular la energía interna y la entropía del sistema si está preparado para tener dos partículas en el nivel superior. (b) Si no hay cambio en el sistema al ponerlo en contacto con un recinto a una temperatura T, determinar la temperatura del recinto. (c) Escribir la función de partición de este sistema. (d) Repetir las partes (a), (b) y (c) para el caso en que el nivel degenerado posea una energía 10^{-3} eV superior a la que posee el nivel no degenerado.

11-30 (a) Deducir las ecuaciones (11-65) y (11-66) para un sistema que cumple la estadística M-B y en el cual los niveles de energía están determinados por un parámetro extensivo X. (b) Demostrar que las expresiones de la energía interna U y el parámetro intensivo Y para este sistema siguen expresándose por las ecuaciones (11-62) y (11-64).

11-31 (a) Utilizando las ecuaciones (11-21) y (11-86) (problema 11-22) para la probabilidad termodinámica de un macroestado de un sistema de N partículas que sigue respectivamente las estadísticas M-B y clásica, demostrar que $\Omega_{\text{M-B}} = N!\Omega_c$. (b) Utilizar el resultado anterior para demostrar que las entropías de los dos sistemas están relacionadas por la ecuación $S_{\text{M-B}} = S_c + Nk_B(\ln N - 1)$ y que las funciones de Helmholtz cumplen la relación $F_{\text{M-B}} = F_c + Nk_BT(\ln N - 1)$.

11-32 Demostrar que para un sistema de N partículas que cumplen la estadística M-B o la clásica, el número medio de partículas en el nivel j viene dado por

$$\bar{N}_j = -Nk_BT\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \epsilon_j}\right)_T. \qquad (11\text{-}87)$$

11-33 (a) Deducir una expresión para la entalpía de un sistema si la función de partición depende de X y T. (b) Deducir una expresión para la energía interna de un sistema si la función de partición depende de Y y T.

11-34 Considerar un sistema de N partículas discernibles distribuidas en dos niveles no degenerados separados por una energía ϵ y en equilibrio con un recinto a temperatura T. Calcular: (a) la función de partición; (b) la fracción N_1/N y N_2/N de partículas en cada estado; (c) la energía interna U del sistema; (d) la entropía S del sistema; (e) el calor específico c_v del sistema. (f) Representar gráficamente los valores de N_1/N, N_2/N, U, S y c_v en función de T.

11-35 Considerar un sistema de N partículas discernibles, cada una con un momento magnético μ, distribuidas en dos niveles no degenerados de energías $\mu\mathcal{H}_0/2$ y $-\mu\mathcal{H}_0/2$, cuando la intensidad del campo magnético es $\mathcal{H}_0$. Las partículas del nivel superior poseen sus momentos magnéticos antiparalelos al campo y las del nivel inferior están alineadas paralelamente al campo. El sistema está preparado para tener un tercio de todas las partículas en el nivel superior y está aislado. (a) Determinar la energía y el momento magnético neto del sistema. (b) Calcular la variación de energía y la variación del momento magnético neto del sistema aislado que se produce cuando la intensidad del campo magnético se reduce reversiblemente a $\mathcal{H}_0/2$. (c) Calcular la variación del momento magnético neto del sistema cuando la intensidad del campo magnético se reduce reversiblemente a $\mathcal{H}_0/2$, pero permanece constante la energía del sistema.

11-36 El sistema del problema anterior se encuentra en equilibrio térmico con un recinto a temperatura T. (a) Demostrar que la función de partición viene dada por

$$Z = 2\cosh\frac{\mu\mathcal{H}_0}{2k_BT}.$$

(b) Deducir expresiones para U, E. S, F^* y M para este sistema y representar gráficamente las curvas de estas propiedades en función de T para un valor fijo de $\mathcal{H}_0$. (c) Utilizar la ecuación (11-87) (problema 11-32) para determinar como varía con $\mathcal{H}_0$ y T el número de partículas de cada nivel.

11-37 Las estadísticas M-B y F-D pueden desarrollarse calculando las probabilidades de colisión para choques elásticos entre dos partículas. Si dos partículas que siguen la estadística M-B poseen inicialmente las energías ϵ_1 y ϵ_2 y después del choque ϵ_3 y ϵ_4, resulta

$$\epsilon_3 + \epsilon_4 = (\epsilon_1 - \delta) + (\epsilon_2 + \delta).$$

El número de colisiones por unidad de tiempo F es proporcional a la probabilidad $f(\epsilon_i)$ de que cada estado inicial esté ocupado:

$$F_{1,2} = cf(\epsilon_1)f(\epsilon_2).$$

Del mismo modo, $F_{3,4} = cf(\epsilon_3)f(\epsilon_4)$. En el equilibrio, $F_{1,2} = F_{3,4}$. (a) Demostrar que $f(\epsilon_i) = e^{-\epsilon_i/kT}$ resuelve la ecuación. (b) Utilizar un razonamiento semejante para deducir la estadística F-D. En este caso, sin embargo, los estados iniciales deben estar llenos y los finales vacíos. Por tanto, el número de colisiones por unidad de tiempo es

$$F_{1,2} = cf(\epsilon_1)f(\epsilon_2)[1 - f(\epsilon_3)][1 - f(\epsilon_4)].$$

Demostrar que la ecuación $F_{1,2} = F_{3,4}$ puede resolverse mediante

$$\frac{1 - f(\epsilon_i)}{f(\epsilon_i)} = ce^{\epsilon_i/kT}$$

que da lugar a una ecuación de la forma de la ecuación (11-40).

11-38 Otra forma de deducir las funciones de distribución consiste en definir una *función de partición grande* $\mathcal{Y}$

$$\mathcal{Y} = \sum_{n=0}^{H} \exp\left[\frac{n(\mu - \epsilon)}{kT}\right]$$

y calcular los valores de $\bar{n}$:

$$\bar{n} = \frac{1}{\mathcal{Y}} \sum_{n=0}^{H} n \exp \frac{n(\mu - \epsilon)}{kT}.$$

(a) Demostrar que

$$\bar{n} = -\frac{d}{d\dfrac{(\epsilon - \mu)}{kT}} \ln \mathcal{Y}.$$

(b) Demostrar que $H = 1$ da la función de distribución de Fermi-Dirac. (c) Demostrar que para $H = \infty$ se obtiene la función de distribución de Bose-Einstein.

Capítulo 12

Aplicaciones de la estadística a los gases

12-1 GAS IDEAL MONOATÓMICO
12-2 DISTRIBUCIÓN DE VELOCIDADES MOLECULARES
12-3 COMPROBACIÓN EXPERIMENTAL DE LA DISTRIBUCIÓN DE VELOCIDADES DE MAXWELL-BOLTZMANN
12-4 GAS IDEAL EN UN CAMPO GRAVITATORIO
12-5 PRINCIPIO DE EQUIPARTICIÓN DE LA ENERGÍA
12-6 OSCILADOR LINEAL CUANTIFICADO
12-7 CALOR ESPECÍFICO DE UN GAS DIATÓMICO

12-1 GAS IDEAL MONOATÓMICO

A continuación aplicaremos las relaciones generales deducidas en el capítulo anterior al caso especial de un gas ideal monoatómico formado por N moléculas idénticas, cada una de masa m. Las moléculas son *indiscernibles* y como veremos después, el número medio de moléculas en cada uno de los posibles estados de energía, excepto a muy bajas temperaturas, a las que todos los gases se licuan, es extraordinariamente pequeño. La apropiada es, por tanto, la estadística *clásica* (sección 11-11).

La primera etapa consiste en calcular la función de partición,

$$Z = \sum_j g_j \exp \frac{-\epsilon_j}{kT}.$$

Esto requiere el conocimiento de la energía ϵ_j y el orden de degeneración g_j de cada nivel. Se supone que las moléculas no ejercen acciones entre sí mismas, excepto en el instante de un choque, de modo que cada una es esencialmente una partícula independiente y posee la misma serie de niveles de energía que una partícula aislada en una caja. Anteriormente se demostró que los principios de la mecánica cuántica conducen al resultado de que los niveles de energía de tal partícula se expresan por la ecuación (11-4).

$$\epsilon_j = \frac{n_j^2 h^2 V^{-2/3}}{8m}, \qquad (12\text{–}1)$$

en donde $n_j^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$ y n_x, n_y, n_z son números enteros, cada uno de los cuales puede valer 1, 2, 3, ..., etc.

El grado de degeneración g_j de un nivel o número de estados de energía que hay en el nivel, puede calcularse fácilmente cuando los números cuánticos son pequeños, como ocurre en el ejemplo de la sección 11-2. Sin embargo, en muchos casos, los niveles de energía de un conjunto están muy próximos con relación al valor de la propia energía. Podemos entonces subdividir los niveles de energía en grupos de ancho $\Delta\epsilon_j$, incluyendo aquellos niveles de energía comprendida entre ϵ_j y $\epsilon_j + \Delta\epsilon_j$. Nos referiremos a cada uno de estos grupos como a un *macronivel*. Llamemos $\mathscr{G}_j$ al número total de *estados* posibles en todos los niveles de energía hasta la energía ϵ_j incluida. El número de estados posibles $\Delta\mathscr{G}_j$ dentro del macronivel es igual al número de estados en todos los niveles incluidos en el macronivel. Es decir, $\Delta\mathscr{G}_j$ es el orden de degeneración del macronivel, pero surge en parte del agrupamiento de un gran número de niveles, mientras que los números g_j quedan determinados por la naturaleza del conjunto.

Imaginemos que los números cuánticos n_x, n_y, n_z se representan en tres ejes perpendiculares entre sí, como sugiere el diagrama bidimensional de la fig. 12-1. Cada tríada de valores enteros de n_x, n_y, n_z determina un punto en lo que puede llamarse «espacio-n» y cada uno de estos puntos corresponde a un estado posible, siempre que los números cuánticos sean positivos. Podemos imaginar que cada punto está localizado en el centro de una celda cúbica, cuyos lados en todas ellas son de longitud unidad y cuyos volúmenes son, por tanto, la unidad.

El número cuántico n_j corresponde a un vector en el espacio-n dirigido desde el origen a cualquier punto, ya que $n_j^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$. En un sistema de un volumen determinado, la energía depende sólo de n_j, de modo que todos los estados de igual energía se encuentran sobre una superficie esférica de radio n_j, con centro en el origen. Como n_x, n_y y n_z son todos positivos y existe un punto por unidad de volumen de espacio-n, el número total $\mathscr{G}_j$ de estados posibles en todos los niveles, hasta la energía ϵ_j inclusive, es igual al volumen de un octante de una esfera de radio n_j. Es decir,

$$\mathscr{G}_j = \frac{1}{8} \times \frac{4}{3}\pi n_j^3 = \frac{\pi}{6} n_j^3. \qquad (12\text{–}2)$$

La superficie esférica cortará naturalmente algunas de las celdas unitarias, y no es seguro si un punto que representa un estado de energía se encuentra dentro o fuera de la superficie. No obstante, cuando n_j es un número grande, como ocurre en la inmensa mayoría de las moléculas de un gas a temperaturas ordinarias, la incertidumbre se hace despreciable por su pequeñez.

El número de estados en el macronivel, comprendido entre ϵ_j y $\epsilon_j + \Delta\epsilon_j$ u orden de degeneración $\Delta\mathscr{G}_j$ del macronivel, es

$$\Delta\mathscr{G}_j = \frac{\pi}{6} \times 3n_j^2 \Delta n_j = \frac{\pi}{2} n_j^2 \Delta n_j. \qquad (12\text{–}3)$$

Geométricamente esto corresponde al número de puntos de una delgada capa esférica de radio n_j y espesor Δn_j. El orden de degeneración, por tanto, se incrementa con el *cuadrado* del número cuántico n_j para valores iguales de Δn_j.

La función de partición Z para este sistema se escribe en la forma

$$Z = \sum_j \Delta\mathscr{G}_j \exp \frac{-\epsilon_j}{kT}$$

y sustituyendo $\Delta\mathscr{G}_j$ y ϵ_j por sus expresiones (12-3) y (12-1),

$$Z = \frac{\pi}{2} \sum_j n_j^2 \exp\left(-\frac{h^2 V^{-2/3}}{8mkT} n_j^2\right) \Delta n_j. \qquad (12\text{–}4)$$

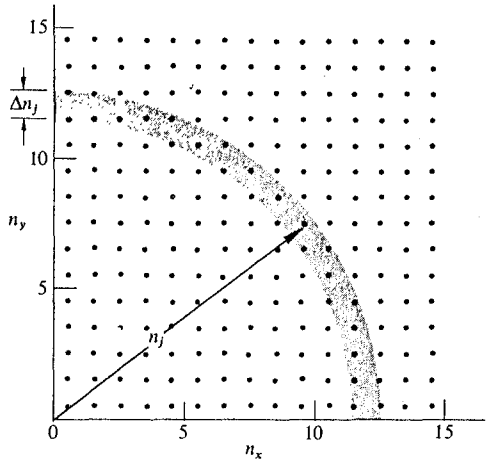


Fig. 12-1 Estados cuantificados en el espacio-n.

Esta suma puede interpretarse gráficamente del modo siguiente. Representemos los valores de n_j en un eje horizontal y para simplificar llamemos $f\,(n_j)$ al coeficiente de Δn_j de la ecuación (12-4). Para cada valor de n_j tracemos una línea vertical de longitud $f\,(n_j)$ como en la fig. 12-2. Cada producto $f\,(n_j)\,\Delta n_j$ corresponde al área de un rectángulo, tal como el sombreado en la fig. 12-2 y el valor de Z corresponde a la suma de todas estas áreas para los valores de n_j comprendidos desde $j = 1$ a $j = \infty$, ya que no existe límite superior a los valores permisibles de n_j. Con una aproximación suficientemente buena, esta suma es igual al área comprendida bajo una curva continua que pasa

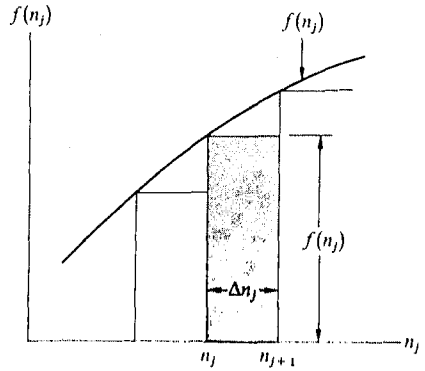


Fig. 12-2 La función de partición Z es igual al área total que existe bajo la función escalonada y es muy próxima al área comprendida bajo la curva continua.

por los extremos superiores de las líneas verticales y que se extiende entre los límites de 0 e ∞, de modo que

$$Z = \frac{\pi}{2}\int_0^\infty n_j^2 \exp\left(-\frac{h^2V^{-2/3}}{8mkT}\,n_j^2\right) dn_j. \tag{12-5}$$

El valor de la integral definida puede hallarse de la tabla 12-1, resultando finalmente,

$$Z = V\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}. \tag{12-6}$$

La función de partición depende, por tanto, de la temperatura T y del volumen V, que corresponde a la variable general extensiva X de la sección 11-15.

La función de Helmholtz F se expresa mediante la ecuación (11-63), en la forma

$$F = -NkT(\ln Z - \ln N + 1),$$

Tabla 12-1 $f(n) = \displaystyle\int_0^\infty x^n e^{-ax^2}\,dx.$

n	$f(n)$	n	$f(n)$
0	$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{a}}$	1	$\frac{1}{2a}$
2	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{\pi}{a^3}}$	3	$\frac{1}{2a^2}$
4	$\frac{3}{8}\sqrt{\frac{\pi}{a^5}}$	5	$\frac{1}{a^3}$
6	$\frac{15}{16}\sqrt{\frac{\pi}{a^7}}$	7	$\frac{3}{a^4}$

Si n es par, $\displaystyle\int_{-\infty}^{+\infty} x^n e^{-ax^2}\,dx = 2f(n).$

Si n es impar, $\displaystyle\int_{-\infty}^{+\infty} x^n e^{-ax^2}\,dx = 0.$

y la presión P, que corresponde a la variable intensiva Y, es

$$P = NkT\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_T. \tag{12-7}$$

Como según la ecuación (12-6),

$$\ln Z = \ln V + \frac{3}{2}\ln\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right), \tag{12-8}$$

resulta que

$$\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{V}. \tag{12-9}$$

En consecuencia,

$$P = \frac{NkT}{V} = \frac{nRT}{V}, \tag{12-10}$$

que es justamente la ecuación de estado de un gas ideal, tal como se dedujo por la teoría cinética.

La energía interna U es

$$U = NkT^2\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V = \frac{3}{2}NkT = \frac{3}{2}nRT, \tag{12-11}$$

que concuerda también con los resultados de la teoría cinética para un gas monoatómico con tres grados de libertad.

La capacidad calorífica a volumen constante es

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{3}{2}Nk = \frac{3}{2}nR \tag{12-12}$$

y el calor molar

$$c_v = \frac{C_V}{n} = \frac{3}{2}R. \tag{12-13}$$

La entropía vale

$$S = \frac{U}{T} + Nk(\ln Z - \ln N + 1)$$

y sustituyendo $\ln Z$ y U por sus expresiones

$$S = Nk\left[\frac{5}{2} + \ln\frac{V(2\pi mkT)^{3/2}}{Nh^3}\right]. \tag{12-14}$$

Los principios de la termodinámica definen sólo diferencias de entropía; la expresión de la propia entropía contiene una constante indeterminada. En cambio, la ecuación (12-14) no contiene constantes indeterminadas; por lo tanto, los métodos estadísticos conducen a una expresión para la entropía absoluta.

Utilizando la ecuación (12-13), la entropía molar puede escribirse en la forma

$$s = c_v \ln T + R\ln V + R\left[\ln\frac{(2\pi mk)^{3/2}}{Nh^3} + \frac{5}{2}\right]. \tag{12-15}$$

Esto concuerda con la expresión termodinámica de s en su dependencia de V y T y no contiene constantes indeterminadas. La ecuación (12-15) se denomina *ecuación de Sackur*-Tetrode*** y expresa la entropía absoluta de un gas ideal monoatómico.

12-2 DISTRIBUCIÓN DE VELOCIDADES MOLECULARES

Al describir en capítulos anteriores la teoría cinética de gases se obtuvo una serie de resultados relacionados con la velocidad media y cuadrática media de las moléculas, pero nada se pudo decir entonces respecto a como se distribuían las magnitudes de las velocidades moleculares alrededor de estos valores medios. En cambio, los métodos estadísticos conducen directamente a la expresión de los números de ocupación de los niveles de energía y de ésta a la distribución de velocidades. La primera expresión de la distribución fue deducida por Maxwell antes del desarrollo de los métodos estadísticos y posteriormente por Boltzmann; por ello, suele denominarse *distribución de Maxwell-Boltzmann.*

Como en la sección anterior, expresaremos la distribución en función del número medio de ocupación de un macronivel, incluyendo un intervalo de energía entre ϵ_j y $\epsilon_j + \Delta\epsilon_j$. Sea $\mathcal{N}$ el número total de moléculas con energías hasta ϵ_j inclusive. El número medio de moléculas incluidas en el macronivel o el número de ocupación medio del macronivel es, por tanto, $\Delta\mathcal{N}_j$. Las magnitudes $\Delta\mathcal{N}_j$ y $\Delta\mathcal{G}_j$ se corresponden con el número de ocupación $\bar{N}_j$ y el orden de degeneración g_j de un solo nivel de energía, y tanto la función de distribución M-B, así como la clásica, pueden escribirse en la forma

$$\Delta\mathcal{N}_j = \frac{N}{Z}\Delta\mathcal{G}_j \exp\left(\frac{-\epsilon_j}{kT}\right). \tag{12-16}$$

* Otto Sackur, químico alemán (1880-1914).
** Hugo M. Tetrode, físico holandés (1895-1931).

Como se trata de obtener la distribución de *velocidades* y no de *energías*, expresaremos el orden de degeneración $\Delta\mathscr{G}_j$ en función de la velocidad v_j en lugar del número cuántico n_j. De las ecuaciones (12-1) y (12-3), resulta

$$\varepsilon_j = \frac{n_j^2 h^2 V^{-2/3}}{8m} = \frac{1}{2} m v_j^2$$

$$\Delta\mathscr{G}_j = \frac{\pi}{2} n_j^2 \Delta n_j.$$

De estas ecuaciones se obtiene

$$\Delta\mathscr{G}_v = \frac{4\pi m^3 V}{h^3} v^2 \Delta v. \tag{12-17}$$

Por simplicidad, hemos eliminado el subíndice j de v y hemos escrito $\Delta\mathscr{G}_v$ para indicar que el orden de degeneración se expresa en función de v. Finalmente, considerando la expresión de Z dada por la ecuación (12-6), resulta

$$\Delta\mathscr{N}_v = \frac{4N}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT}\right)^{3/2} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) \Delta v. \tag{12-18}$$

La magnitud $\mathscr{N}_v$ representa el número total medio de moléculas con todas las velocidades hasta v inclusive y $\Delta\mathscr{N}_v$ el número medio con velocidades comprendidas entre v y $v + \Delta v$.

Es útil considerar la distribución en función del «espacio de velocidades». Imaginemos que en cierto instante a cada molécula asociamos un vector v que represente su velocidad en magnitud y sentido y que todos estos vectores se trasladan a un origen común. La velocidad de cada molécula se halla representada por el punto extremo del correspondiente vector velocidad. La fig. 12-3 muestra un octante de este espacio de velocidades. Geométricamente hablando, la magnitud $\mathscr{N}_v$ representa el número total medio de los puntos representativos dentro de una esfera de radio v, y $\Delta\mathscr{N}_v$ el número comprendido dentro de una capa esférica de radio v y espesor Δv.

El coeficiente de Δv en la ecuación (12-18), igual a la relación $\Delta\mathscr{N}_v/\Delta v$, depende sólo de la *magnitud* de v. Se denomina *función de distribución de velocidades de Maxwell-Boltzmann* y se representa en función de v en la fig. 12-4. El número de vectores velocidad $\Delta\mathscr{N}_v$ que terminan entre v y $v + \Delta v$ está representado en este gráfico por el *área* de una banda vertical estrecha, tal como la sombreada, ya que la altura de la banda es $\Delta\mathscr{N}_v/\Delta v$ y su ancho Δv. (Obsérvese que la ordenada de la función de distribución de velocidades no representa $\Delta\mathscr{N}_v$.) La función de distribución es cero cuando $v = 0$, ya que

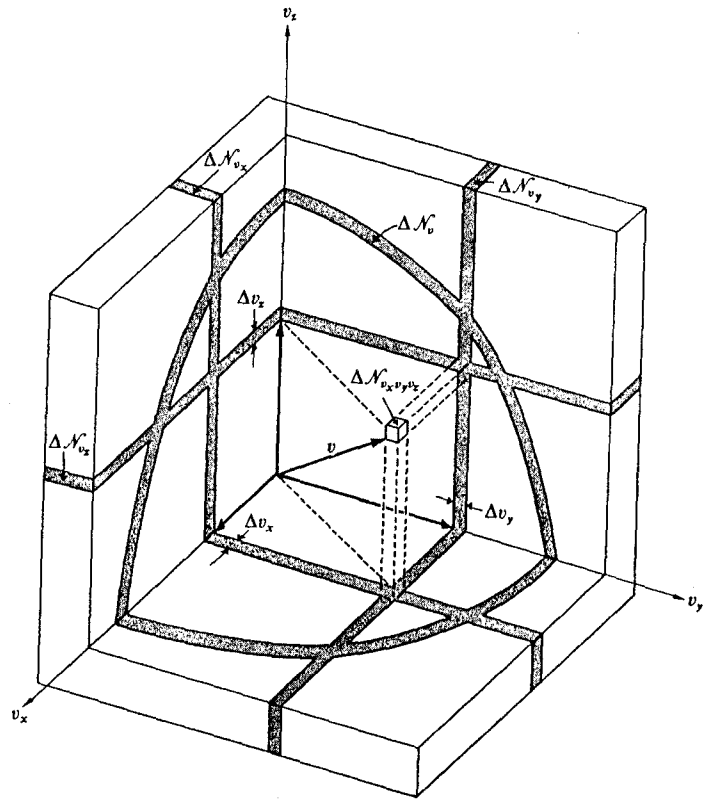


Fig. 12-3 Diagrama del espacio de velocidades *vectoriales*.

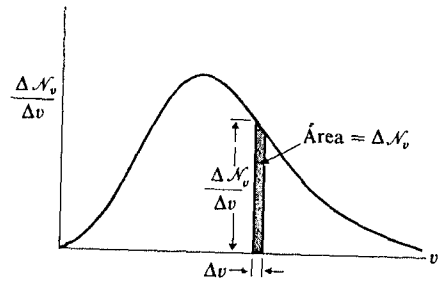


Fig. 12-4 Gráfica de la función de distribución de *velocidades* de Maxwell-Boltzmann.

$v^2 = 0$ y el término exponencial es igual a la unidad. Esto significa que no existen moléculas (o muy pocas) en reposo. La función crece hasta un máximo y después disminuye, porque el término exponencial decrece con más rapidez que la de crecimiento de v^2.

Si el espacio de velocidades se subdivide en capas esféricas de igual espesor, la velocidad v_m a la cual la función de distribución es un máximo, es el radio de aquella capa esférica que incluye el mayor número de puntos representativos. La velocidad v_m se llama la *velocidad más probable.* Para determinar su valor, tomaremos la primera derivada de la función de distribución respecto a v y la igualaremos a cero. Despreciando los términos constantes de la ecuación (12-18), esta operación nos da:

$$\frac{d}{dv}\left[v^2 \exp\left(\frac{-mv^2}{2kT}\right)\right] = 0.$$

Se deja como ejercicio demostrar que

$$v_m = \sqrt{2kT/m}. \tag{12-19}$$

La función de distribución puede expresarse ahora de un modo más ordenado en función de v_m:

$$\frac{\Delta\mathcal{N}_v}{\Delta v} = \frac{4N}{\sqrt{\pi}v_m^3} v^2 \exp\left(\frac{-v^2}{v_m^2}\right). \tag{12-20}$$

La función de distribución depende de la temperatura del gas a través de la magnitud v_m, que aparece en la función exponencial y en el coeficiente. La fig. 12-5 es una gráfica de la función de distribución a tres temperaturas diferentes. La velocidad más probable decrece cuando la temperatura disminuye y la «dispersión» de las velocidades se hace menor. Las áreas comprendidas bajo las tres curvas son iguales, ya que cada área corresponde al número total de moléculas.

Como vimos en la sección 9-3 el promedio o media aritmética en las velocidades es

$$\bar{v} = \frac{1}{N}\sum v\,\Delta\mathcal{N}_v.$$

Teniendo en cuenta la ecuación (12-20) y aproximando la suma por la integral, resulta

$$\bar{v} = \frac{4}{\sqrt{\pi}v_m^3}\int_0^\infty v^3 \exp\left(\frac{-v^2}{v_m^2}\right) dv.$$

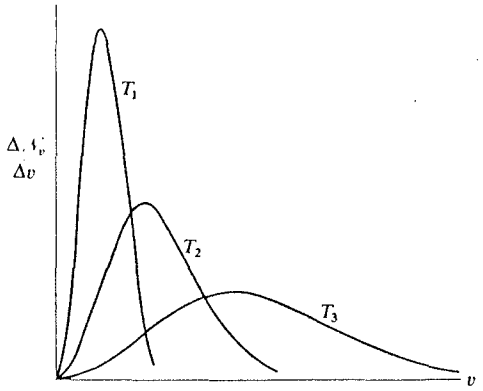


Fig. 12-5 Gráfica de la función de distribución de *velocidades* M-B a tres temperaturas distintas, $T_3 > T_2 > T_1$.

La integral definida, según la tabla 12-1, es $v_m/2$, de modo que

$$\bar{v} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} v_m = \sqrt{\frac{8}{\pi}\frac{kT}{m}}. \tag{12-21}$$

La velocidad cuadrática media es

$$v_{\text{cm}} = \sqrt{\overline{v^2}} = \left(\frac{1}{N}\sum v^2\,\Delta\mathcal{N}_v\right)^{1/2} = \left[\frac{4}{\sqrt{\pi}v_m^3}\int_0^\infty v^4 \exp\left(\frac{-v^2}{v_m^2}\right) dv\right]^{1/2}.$$

Como la integral definida es igual a $\frac{3\sqrt{\pi}}{8} v^5$, resulta que

$$v_{\text{cm}} = \frac{3}{2}v_m = \sqrt{3\frac{kT}{m}}, \tag{12-22}$$

que concuerda con la ecuación (9-19) obtenida por la teoría cinética. El método utilizado aquí es mucho más general que el empleado para deducir la ecuación (9-19). El método puede aplicarse a sistemas más complicados que un gas ideal modificando la dependencia de ϵ_j y g_j de la velocidad de las partículas.

En resumen, tenemos

$$v_m = \sqrt{2\frac{kT}{m}},$$

$$v = \sqrt{\frac{8}{\pi}\frac{kT}{m}} = \sqrt{2{,}55\frac{kT}{m}},$$

$$v_{cm} = \sqrt{3\frac{kT}{m}}.$$

Las tres velocidades se indican en la fig. 12-6. Las magnitudes relativas de las tres, a una temperatura determinada, son

$$v_m : \bar{v} : v_{cm} = 1 : 1{,}128 : 1{,}224.$$

La magnitud $\Delta\mathcal{N}_v$ representa el número de vectores velocidad que terminan en una capa esférica del espacio de velocidades de «volumen» $4\pi v^2\,\Delta v$, comprendido entre v y $v + \Delta v$. El número de puntos representativos por unidad de «volumen» dentro de la capa o «densidad» ρ_v en el espacio de velocidades es

$$\rho_v = \frac{\Delta\mathcal{N}_v}{4\pi v^2\,\Delta v} = N\left(\frac{1}{\sqrt{\pi}v_m}\right)^3 \exp\left(\frac{-v^2}{v_m^2}\right). \qquad (12\text{–}23)$$

La magnitud ρ_v se denomina *función de distribución de velocidades* de Maxwell-Boltzmann. Es máxima en el origen, donde $v = 0$, y disminuye exponencialmente con v^2 como indica la fig. 12-7.

Obsérvese que aunque la densidad es máxima en el origen, la capa esférica que contiene el máximo número de puntos representativos es la de

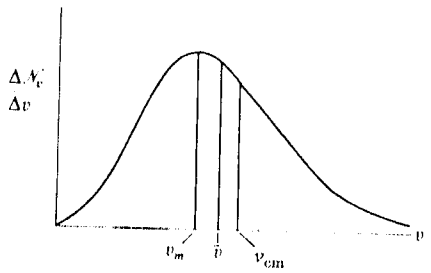


Fig. 12-6 Velocidad más probable (v_m), velocidad media ($\bar{v}$) y velocidad cuadrática media (v_{cm}).

radio v_m. La razón de esta aparente discrepancia es que a medida que nos alejamos del origen, los volúmenes de las sucesivas capas esféricas de igual espesor Δv crecen continuamente, en tanto que el número de puntos representativos por unidad de volumen disminuye continuamente. El volumen de la capa más interna (que en realidad es una pequeña esfera de radio Δv) es prácticamente cero, de modo que aunque la densidad sea máxima en esta capa, el número de puntos que encierra es prácticamente cero debido a que el volumen es tan pequeño. En otras palabras, prácticamente ninguna de las moléculas se halla en reposo. Más allá de la esfera de radio v_m, la densidad decrece más rápidamente que lo que se incrementa el volumen de la capa y por ello disminuye el número de puntos contenidos en una capa.

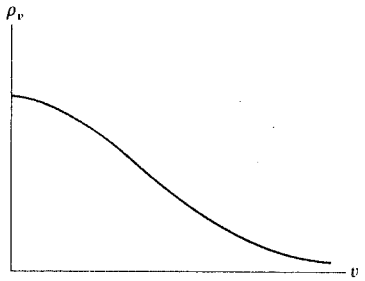


Fig. 12-7 Gráfica de la función de distribución de velocidades *vectoriales* de Maxwell-Boltzmann.

El número de moléculas $\Delta\mathcal{N}_{v_x v_y v_z}$ con valores específicos de las tres *componentes* de velocidad corresponde, en la fig. 12-3, al número de puntos representativos que existen dentro de un pequeño elemento de volumen rectangular del espacio de velocidades de lados de longitud Δv_x, Δv_y y Δv_z, localizado en el punto v_x, v_y, v_z. El volumen del elemento es $\Delta v_x\,\Delta v_y\,\Delta v_z$ y el número de puntos representativos en su interior es el producto de su volumen por la densidad ρ_v. Así,

$$\Delta\mathcal{N}_{v_x v_y v_z} = \rho_v\,\Delta v_x\,\Delta v_y\,\Delta v_z$$

$$= N\left(\frac{1}{\sqrt{\pi}\,v_m}\right)^3 \exp\left[\frac{-(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{v_m^2}\right]\Delta v_x\,\Delta v_y\,\Delta v_z,$$

pues $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$.

El número de moléculas que poseen una componente x, y o z de la velocidad en un intervalo específico, prescindiendo de los valores de las demás componentes, se representa en la fig. 12-3 por el número de puntos repre-

sentativos comprendidos en las estrechas rebanadas perpendiculares a los ejes de velocidad. (El diagrama muestra sólo la intersección de estas rebanadas con los planos perpendiculares a los ejes.) Así, para determinar el número de moléculas $\Delta\mathcal{N}_{v_x}$ con componentes de velocidad comprendidos entre v_x y $v_x + \Delta v_x$, sumaremos $\Delta\mathcal{N}_{v_x v_y v_z}$ para todos los valores de v_y y v_z. Cuando la suma se reemplaza por una integral, resulta

$$\Delta\mathcal{N}_{v_x} = N\left(\frac{1}{\sqrt{\pi}\, v_m}\right)^3\left[\int_{-\infty}^{\infty}\exp\left(\frac{-v_y^2}{v_m^2}\right)dv_y\int_{-\infty}^{\infty}\exp\left(\frac{-v_z^2}{v_m^2}\right)dv_y\right]\exp\left(\frac{-v_x^2}{v_m^2}\right)\Delta v_x.$$

Cada una de las integrales, según la tabla 12-1, es igual a $\sqrt{\pi}\, v_m$, y, por tanto,

$$\frac{\Delta\mathcal{N}_{v_x}}{\Delta v_x} = N\frac{1}{\sqrt{\pi}\, v_m}\exp\left(\frac{-v_x^2}{v_m^2}\right), \qquad (12\text{–}24)$$

con expresiones semejantes para v_y y v_z. Estas son las funciones de distribución de Maxwell-Boltzmann para *una componente* de la velocidad y en la fig. 12-8 se representa la correspondiente a la componente x. La rebanada de la fig. 12-8 que contiene el mayor número de puntos representativos es, por tanto, la que corresponde a $v_x = 0$ y la componente de velocidad más probable a lo largo de cualquier eje es cero.

La distribución representada por la ecuación (12-24) y la fig. 12-8 se conoce con el nombre de *distribución gausiana** y es típica no sólo de las componentes de las velocidades moleculares, sino de muchas clases de distribuciones aleatorias, lo cual es lógico, ya que el tratamiento que nos llevó a la ecuación (12-24) es muy general.

Demostraremos a continuación que el uso de la función de distribución clásica es apropiado para describir un gas ideal monoatómico. Debe recordarse que tanto la función de distribución de Bose-Einstein como la de Fermi-Dirac, se reducen ambas a la función de distribución clásica, siempre que los números de ocupación $\Delta\mathcal{N}_j$ sean mucho *menores* que el número de estados $\Delta\mathcal{G}_j$ en el macronivel j. En otras palabras, la función de distribución clásica es aplicable siempre que $\Delta\mathcal{N}_j/\Delta\mathcal{G}_j \ll 1$. Según la ecuación (12-16) la expresión general para $\Delta\mathcal{N}_j/\Delta\mathcal{G}_j$ en este caso es

$$\frac{\Delta\mathcal{N}_j}{\Delta\mathcal{G}_j} = \frac{N}{Z}\exp\left(\frac{-\epsilon_j}{kT}\right)$$

* J. Carl. F. Gauss, matemático alemán (1777-1855).

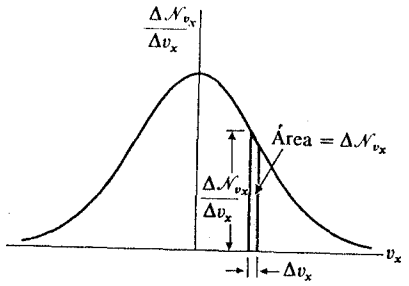


Fig. 12-8 Función de distribución de velocidades vectoriales de Maxwell-Boltzmann para una sola componente.

y para un gas ideal,

$$Z = V\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}.$$

Por tanto,

$$\frac{\Delta\mathcal{N}_j}{\Delta\mathcal{G}_j} = \frac{N}{V}\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{-3/2}\exp\left(\frac{-\epsilon_j}{kT}\right).$$

Tomemos como ejemplo gas helio en condiciones normales. En una distribución de velocidades de Maxwell-Boltzmann, las energías ϵ_j se agrupan alrededor del valor medio $3kT/2$. Por tanto, ϵ_j/kT es del orden de la unidad y lo mismo ocurre con $\exp(-\epsilon_j/kT)$. El número de moléculas por unidad de volumen, N/V, es aproximadamente 3×10^{25} moléculas m^{-3} y, para el helio, $m = 6{,}7 \times 10^{-27}$ kg. Introduciendo los valores de h, k, m y T en la ecuación anterior, resulta

$$\frac{\Delta\mathcal{N}_j}{\Delta\mathcal{G}_j} \simeq 4 \times 10^{-6},$$

que es ciertamente mucho menor que la unidad. (¡Sólo cuatro estados de cada millón están ocupados!) Sin embargo, a medida que la temperatura disminuye, el valor de $\Delta\mathcal{N}_j/\Delta\mathcal{G}_j$ se incrementa y siempre que el gas pueda enfriarse hasta muy bajas temperaturas sin condensarse, la estadística clásica deja de ser aplicable. Inversamente, la condensación puede ajustarse en el momento en que la estadística clásica deja de aplicarse y esto refleja la naturaleza esencialmente mecánico-cuántica del helio líquido.

12-3 COMPROBACIÓN EXPERIMENTAL DE LA DISTRIBUCIÓN DE VELOCIDADES DE MAXWELL-BOLTZMANN

Una técnica importante, en física atómica, es la producción de un haz colimado de partículas neutras, llamado *haz molecular*. Un haz de partículas *cargadas*, electrones o iones, puede acelerarse o retardarse mediante un campo eléctrico y ser guiado y enfocado por un campo eléctrico o por un campo magnético. No pueden usarse estos métodos si las partículas están descargadas. Pueden producirse haces moleculares, permitiendo a las moléculas de un gas salir por una pequeña abertura practicada en la pared de un recipiente, hacia una región en que la presión se mantiene baja por permanente acción de una bomba de vacío. Una serie de diafragmas, como se indica en la fig. 12-9, limita el haz a una pequeña sección recta. Como frecuentemente se desea trabajar con moléculas de un material tal como plata, que es sólido a temperatura ambiente, la temperatura del recipiente debe ser lo bastante alta como para producir una presión de vapor suficientemente grande. Por eso, el recipiente es, a menudo, un pequeño horno eléctrico o estufa.

Hemos demostrado en la sección 9-3 que el número de moléculas con velocidad v, que chocan contra la superficie de un recipiente, por unidad de superficie en unidad de tiempo, es

$$\frac{1}{4} v \, \Delta \mathbf{n}_v \tag{12–25}$$

en la que $\Delta \mathbf{n}_v$ es el número de moléculas por unidad de volumen con velocidad v.

Si las moléculas tienen una distribución de velocidades Maxwell-Boltzmann, el número por unidad de volumen con velocidad v se expresará por la ecuación (12-18),

$$\Delta \mathbf{n}_v = \frac{4\mathbf{n}}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{3/2} v^2 \exp\left(\frac{-mv^2}{2kT} \right) \Delta v.$$

Si existe un orificio en la pared de la estufa, suficientemente pequeño como para que la salida del gas por él no afecte apreciablemente al estado de equilibrio del gas en la estufa, la ecuación (12-25) da el número de moléculas con velocidad v que sale por el orificio, por unidad de superficie en unidad de tiempo. Queremos calcular la velocidad cuadrática media (v_{cm}) de las moléculas que escapan. Siguiendo el método corriente, se halla el valor medio del cuadrado de la velocidad multiplicando por v^2 el número de las moléculas que escapan con velocidad v, integrando para todos los

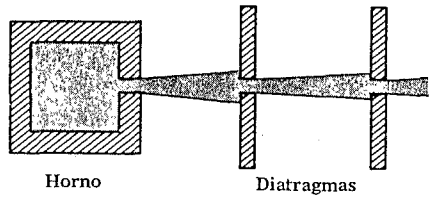


Fig. 12-9 Producción de un haz de partículas neutras.

valores de v y dividiendo por el número total. La velocidad v_{cm} es la raíz cuadrada de esta cantidad. Se deja como ejercicio demostrar que

$$v_{cm} = \sqrt{\frac{4kT}{m}}. \tag{12–26}$$

La velocidad v_{cm} de las moléculas *en* el interior de la estufa es

$$v_{cm} = \sqrt{\frac{3kT}{m}},$$

de modo que las que salen tienen una velocidad algo mayor que las de la estufa.

La distribución en *dirección* de las moléculas que escapan por el orificio viene dada por la ecuación (9-14):

$$\frac{\Delta \Phi_\omega}{\Delta \omega} = \frac{1}{4\pi} \bar{v} \mathbf{n} \cos \theta.$$

Es decir, el número por unidad de ángulo sólido en el haz emergente es máximo en la dirección de la normal al plano de la abertura y disminuye hasta anularse en la dirección tangencial.

Se han hecho mediciones de la distribución de velocidades de un haz molecular por diversos métodos. La fig. 12-10 es un esquema del aparato empleado por Zartman y Ko en 1930-1934, que es una modificación de la técnica desarrollada por Stern en 1920. En la fig. 12-10, O es una estufa y S_1 y S_2 ranuras que delimitan un haz molecular. C es un cilindro que puede girar a aproximadamente 6000 rpm alrededor del eje A. Si el cilindro se halla en reposo, el haz molecular penetra en el cilindro a través de la ranura S_3 y las moléculas chocan contra una placa curva de vidrio G. Las moléculas se adhieren a la placa de vidrio y el número de las que chocan contra cualquier

parte de la placa, puede determinarse sacando esta y midiendo con un microfotómetro registrador el ennegrecimiento producido.

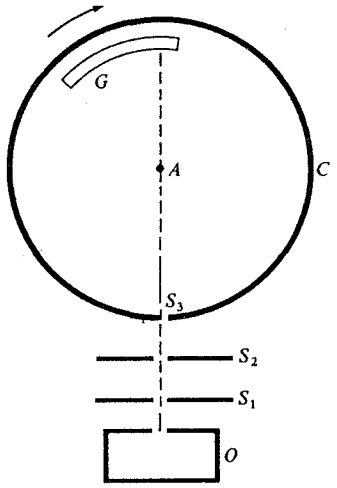


Fig. 12-10 Aparato utilizado por Zartman y Ko para el estudio de la distribución de velocidades.

Supongamos ahora que se hace girar el cilindro. Las moléculas pueden penetrar en él únicamente en los cortos intervalos de tiempo durante los cuales la ranura S_3 pasa ante el haz molecular. Si la rotación se realiza en el sentido de las agujas del reloj, como se indica, la placa de vidrio se mueve hacia la derecha mientras las moléculas cruzan el diámetro del cilindro. Por lo tanto, éstas golpean la placa a la izquierda del punto del impacto correspondiente al cilindro en reposo y cuanto más lentamente se mueven, más lejos de este punto se produce el impacto. El ennegrecimiento de la placa es, por lo tanto, una medida del «espectro de velocidades» del haz molecular.

Una experiencia más reciente y más precisa que se basa en la caída libre de las moléculas del haz, fue realizada por Estermann, Simpson y Stern, en 1947. La fig. 12-11 es un esquema simplificado del aparato. Un haz molecular de cesio sale por la rendija *O* de la estufa, pasa a través de la ranura colimadora *S* y choca contra un alambre de tungsteno caliente *D*. La presión del gas residual en el aparato es del orden de 10^{-8} Tor. Tanto las ranuras como el alambre detector están horizontales. Los átomos de cesio, al chocar contra el alambre de tungsteno se ionizan, se reevaporan y se recogen en un cilindro cargado negativamente, que rodea al alambre y que no está indicado en el esquema. La corriente de iones en el cilindro colector da entonces,

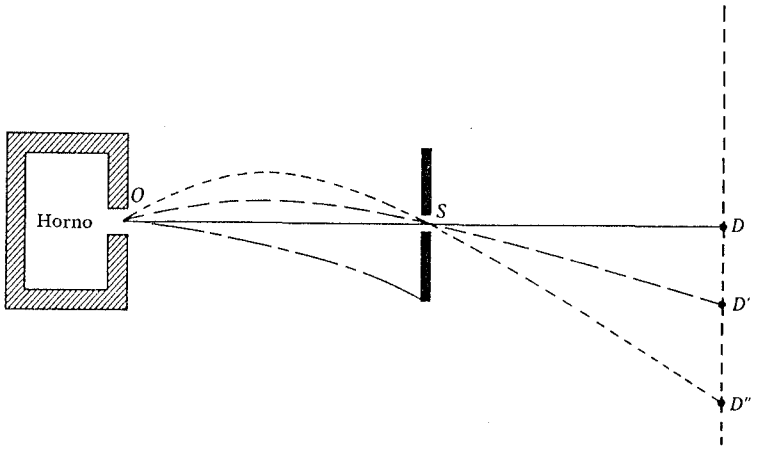


Fig. 12-11 Esquema del aparato de Estermann, Simpson y Stern.

directamente, el número de átomos de cesio que chocan, por segundo, contra el alambre.

En ausencia de campo gravitatorio, únicamente los átomos que emergen en dirección horizontal pueden pasar por la ranura *S* y todos éstos golpearán el colector en la posición *D* cualquiera que sea su velocidad. Pero, en realidad, el camino de cada átomo es una parábola y un átomo que emerge de la ranura *O* en dirección horizontal, según se indica con una línea de puntos y rayas (con la escala vertical muy exagerada), no debe pasar por la ranura *S*. La línea de rayas y la de puntos representan las trayectorias de dos átomos que pueden pasar por la ranura *S*, siendo mayor la velocidad de la trayectoria de rayas que la de puntos. Por esto, cuando el detector se mueve hacia abajo de la posición *D*, aquellos átomos con velocidades correspondientes a la trayectoria de rayas alcanzarán al colector en *D'*; los de menor velocidad, correspondientes a la línea punteada, en *D''*, etc. Las medidas de la corriente iónica en función de la altura vertical del colector darán entonces la distribución de velocidades.

En 1955 Miller y Kusch realizaron medidas todavía más precisas de la distribución de velocidades en un haz de átomos de talio. Sus datos se indican en la fig. 12-12. La estufa, que fue controlada a 0,25°C, era de cobre para asegurar una distribución uniforme de temperaturas. Los átomos de talio pasaban a través de una ranura cuya dimensión paralela al haz era de 0,003 cm para evitar la difusión en las proximidades de la misma. El detector era semejante al del experimento anterior. Cuando los átomos emergían de la ranura tenían que pasar a través de una de las 702 ranuras helicoidales dispuestas a lo largo de la superficie del cilindro de 20 cm de

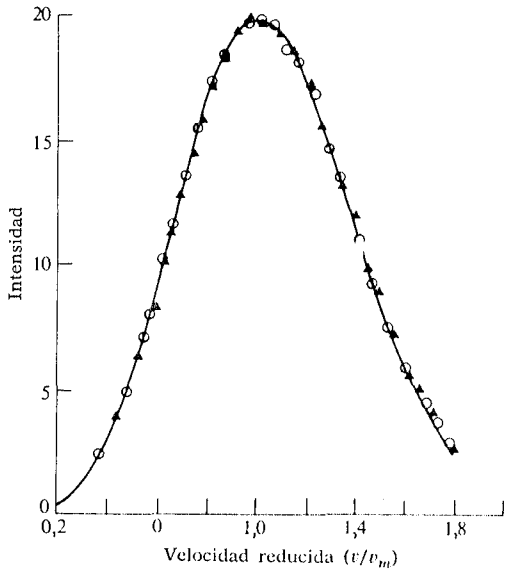


Fig. 12-12 Comprobación experimental de la función de distribución de velocidades de Maxwell-Boltzmann. Esta es la fig. 7 del artículo de R. C. Miller y P. Kusch, "Velocity Distribution in Potassium and Thallium Atomic Beams", *Physical Review*, 99 (1955): 1314. Reproducido con autorización.

diámetro y 25,4 cm de longitud. Cada ranura era de 0,04 cm de ancho y 0,318 cm de profundidad. Al girar el cilindro, sólo aquellos átomos que poseyeran la velocidad apropiada pasarían a través de la ranura sin ser difundidos. Con estas precauciones Miller y Kusch demostraron que la distribución de velocidades de los átomos de talio concordaba con la distribución de velocidades de Maxwell-Boltzmann dentro del 1 % para $0{,}2 < x < 0{,}8$, en donde $x = v/v_m$. Este acuerdo puede verse en la fig. 12-12, en donde los puntos son los datos para dos experimentos diferentes y la línea continua es la curva teórica calculada a partir de la distribución de velocidades de Maxwell-Boltzmann.

12-4 GAS IDEAL EN UN CAMPO GRAVITATORIO

En las secciones anteriores la energía de una molécula gaseosa se consideraba totalmente cinética, es decir, se despreciaba toda energía potencial gravitatoria de la molécula. A continuación, tendremos en cuenta esta energía potencial, de modo que el gas sirve como ejemplo de un sistema multivariable.

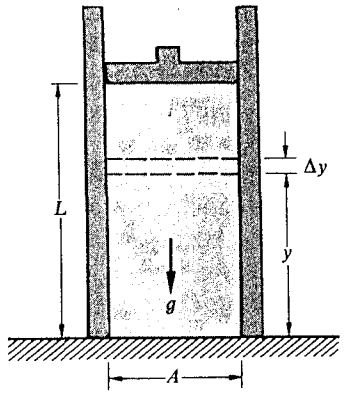


Fig. 12-13 Gas ideal en un cilindro sometido a un campo gravitatorio.

Consideremos como sistema un gas ideal situado en un cilindro vertical de área transversal A, como indica la fig. 12-13. El extremo inferior del cilindro está fijo y el superior dotado de un pistón móvil. Si el pistón se encuentra a una altura L por encima del fondo del cilindro, el volumen V ocupado por el gas es $V = AL$. El origen de las coordenadas espaciales está en el fondo del cilindro, con el eje y vertical hacia arriba. El sistema se encuentra en un campo gravitatorio uniforme de intensidad g, de dirección vertical hacia abajo, pero el valor de g puede modificarse trasladando, por ejemplo, el sistema a otro lugar donde g tenga un valor diferente. La temperatura T se supone uniforme.

El gas es, por tanto, un sistema multivariable, descrito por tres variables independientes, T, L y g, y posee una energía potencial gravitatoria E_p, así como una energía interna U. La función de energía apropiada es, por tanto, la energía total E, dada por

$$E = U + E_p,$$

y según la ecuación (7-31),

$$T\,dS = dE + Y_1\,dX_1 - X_2\,dY_2.$$

La variable extensiva X_1 es la longitud L y la variable intensiva Y_2 es la intensidad del campo gravitatorio g. Representemos la variable Y_1 por Π y la variable X_2 por Γ. Por tanto,

$$T\,dS = dE + \Pi\,dL - \Gamma\,dg. \tag{12-27}$$

Utilizaremos métodos estadísticos para determinar las magnitudes Π y Γ. La primera etapa será determinar la función de partición Z.

Una molécula cuya coordenada vertical es y posee una energía potencial gravitatoria mgy, además de su energía cinética $mv^2/2$, y su energía total ϵ es

$$\epsilon = mv^2/2 + mgy.$$

Un intervalo de energía entre ϵ y $\epsilon + \Delta\epsilon$ incluye un intervalo de energía cinética correspondiente a velocidades comprendidas entre v y $v + \Delta v$ y un intervalo de energía potencial que corresponde a alturas comprendidas entre y e $y + \Delta y$. El orden de degeneración $\Delta\mathscr{G}_v$ del intervalo de velocidades, como $V = AL$, viene dado por la ecuación (12-17),

$$\Delta\mathscr{G}_v = \frac{4\pi m^3 AL}{h^3} v^2 \Delta v. \tag{12-28}$$

La energía potencial no está cuantificada; una molécula puede tener cualquier altura arbitraria y y cualquier energía potencial mgy. Pero la distribución en energía potencial se expresa por la misma ecuación que la de los niveles cuantificados si hacemos el orden de degeneración $\Delta\mathscr{G}_y$ del intervalo de energía potencial igual a $\Delta y/L$:

$$\Delta\mathscr{G}_y = \frac{\Delta y}{L}. \tag{12-29}$$

Para cualquiera de los posibles estados de energía cinética, una molécula puede tener cualquiera de los posibles estados de energía potencial. El número total de estados posibles $\Delta\mathscr{G}$ en el intervalo de energía considerado es, por tanto, el producto de $\Delta\mathscr{G}_v$ por $\Delta\mathscr{G}_y$:

$$\Delta\mathscr{G} = \Delta\mathscr{G}_v \Delta\mathscr{G}_y.$$

La función de partición Z es

$$\begin{aligned} Z &= \sum \Delta\mathscr{G} \exp\left(\frac{-\epsilon}{kT}\right) \\ &= \left[\sum \Delta\mathscr{G}_v \exp\left(\frac{-mv^2}{2kT}\right)\right]\left[\sum \Delta\mathscr{G}_y \exp\left(\frac{-mgy}{kT}\right)\right]. \end{aligned} \tag{12-30}$$

Si designamos las sumas por Z_v y Z_y, respectivamente, resulta

$$Z = Z_v Z_y, \qquad \ln Z = \ln Z_v + \ln Z_y.$$

La primera suma de la ecuación (12-30) debe extenderse a todos los valores de v desde 0 a ∞ y la segunda a todos los valores de y desde 0 a L. Cuando se introducen las expresiones de $\Delta\mathscr{G}_v$ y $\Delta\mathscr{G}_y$ y las sumas se reemplazan por integrales, resulta

$$Z_v = AL\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}, \tag{12-31}$$

$$Z_y = \frac{kT}{mgL}\left[1 - \exp\left(\frac{-mgL}{kT}\right)\right]. \tag{12-32}$$

Por tanto,

$$\ln Z = \frac{5}{2}\ln T - \ln g + \ln\left[1 - \exp\left(\frac{-mgL}{kT}\right)\right] + \text{constante}. \tag{12-33}$$

La función F^* viene dada por la ecuación (11-75),

$$F^* = -NkT(\ln Z - \ln N + 1)$$

y F^* es función de N, T, g y L.

Si N es constante,

$$\Pi = -\left(\frac{\partial F^*}{\partial L}\right)_{T,g} = NkT\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial L}\right)_{T,g}$$

y

$$\Gamma = \left(\frac{\partial F^*}{\partial g}\right)_{T,L} = -NkT\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial g}\right)_{T,L}.$$

Efectuando las derivaciones, resulta

$$\Pi = \frac{Nmg}{\exp(mgL/kT) - 1}, \tag{12-34}$$

$$\Gamma = \frac{NkT}{g} - \frac{NmL}{\exp(mgL/kT) - 1}. \tag{12-35}$$

El sistema posee, por tanto, dos ecuaciones de estado, una que expresa Π en función de T, L y g y otra que expresa Γ en función de estas variables.

El significado físico de Γ puede verse del modo siguiente. La energía potencial gravitatoria E_p es

$$E_p = Y_2 X_2 = g\Gamma$$

y, por tanto,

$$\Gamma = \frac{E_p}{g}.$$

Así, Γ es la energía potencial por unidad de intensidad de campo. La energía potencial es, por tanto,

$$E_p = g\Gamma = NkT - \frac{NmgL}{\exp(mgL/kT) - 1}. \tag{12-36}$$

La energía total es

$$E = NkT^2\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_{L,g} = \frac{5}{2}NkT - \frac{NmgL}{\exp(mgL/kT) - 1} \tag{12-37}$$

y como $U = E - E_p$, resulta que

$$U = \frac{3}{2}NkT.$$

Por tanto, la energía interna es la misma que en ausencia de un campo gravitatorio y depende sólo de la temperatura.

La entropía puede calcularse a partir de la expresión

$$S = \frac{E}{T} + Nk(\ln Z - \ln N + 1).$$

A continuación calcularemos la presión P en función de la altura. El número de moléculas $\Delta\mathcal{N}_y$ en un macronivel comprendido entre y e $y + \Delta y$, según la ecuación (12-16) es

$$\Delta\mathcal{N}_y = \frac{N}{Z_y}\Delta\mathcal{G}_y \exp\left(\frac{-mgy}{kT}\right). \tag{12-38}$$

El volumen de una sección transversal delgada es $A\Delta y$, de modo que el número de moléculas por unidad de volumen a una altura y es

$$\mathbf{n}_y = \frac{\Delta\mathcal{N}_y}{A\,\Delta y}.$$

Según la ley de los gases ideales, la presión P_y a esta altura es

$$P_y = \mathbf{n}_y kT.$$

Una vez introducidas las expresiones de $\Delta\mathcal{G}_y$ y Z_y, resulta de las tres ecuaciones anteriores

$$P_y = \frac{Nmg}{A}\frac{\exp(-mgy/kT)}{1 - \exp(-mgL/kT)}.$$

En el fondo del recinto, $y = 0$, y la presión P_0 es

$$P_0 = \frac{Nmg}{A}\frac{1}{1 - \exp(-mgL/kT)}.$$

La presión P_y puede escribirse, por tanto, de un modo más condensado en la forma

$$P_y = P_0 \exp\left(\frac{-mgy}{kT}\right) \tag{12-39}$$

y la presión disminuye exponencialmente con la altura. La ecuación (12-39) se denomina *ecuación barométrica* o *ley de las atmósferas*. Puede también deducirse de los principios de la hidrostática y de la ecuación de estado de un gas ideal.

En la parte más alta del recinto, $y = L$, y

$$P_L = \frac{Nmg}{A}\frac{1}{\exp(mgL/kT) - 1} = \frac{\Pi}{A}.$$

Por tanto,

$$\Pi = P_L A \tag{12-40}$$

y la magnitud Π representa la fuerza ejercida contra el pistón en la parte más alta del recinto. El trabajo realizado cuando el pistón se desplaza hacia arriba una distancia dL es

$$dW = \Pi\, dL = P_L A\, dL = P_L\, dV$$

y el producto $\Pi\, dL$ es el trabajo de expansión del gas.

En 1909, Perrin*, empleó la ecuación (12-39) para obtener una de las primeras determinaciones de precisión del número de Avogadro N_A. En vez de contar las moléculas de un gas, empleó partículas de tamaño microscópico suspendidas en un líquido de densidad ligeramente menor, reduciendo así el valor efectivo de «g». El número de partículas a diferentes niveles se obtuvo contándolas con un microscopio.

* Jean Perrin, físico francés (1870-1942).

Si $\Delta\mathcal{N}_1$ y $\Delta\mathcal{N}_2$ son los números medios correspondientes a las alturas y_1 e y_2, resulta

$$\frac{\Delta\mathcal{N}_1}{\Delta\mathcal{N}_2} = \exp\left[-\frac{mg(y_1 - y_2)}{kT}\right]. \tag{12-41}$$

Todas las magnitudes de esta ecuación pueden medirse experimentalmente a excepción de la constante de Boltzmann k, de modo que la ecuación puede resolverse para k. Así puede determinarse N_A, ya que k es igual a la constante universal de los gases R dividida por N_A, y R se conoce de otros experimentos. Perrin llegó a la conclusión de que el valor de N_A estaba comprendido entre $6{,}5 \times 10^{26}$ y $7{,}2 \times 10^{26}$, que puede compararse con el mejor valor experimental actual de $6{,}022 \times 10^{26}$ moléculas kilomol^{-1}.

12-5 PRINCIPIO DE EQUIPARTICIÓN DE LA ENERGÍA

Debe recordarse que el principio de equipartición de la energía se introdujo en la sección 9-6 sólo como una inferencia que podía extraerse de algunos de los resultados de la teoría cinética de un gas ideal. Mostraremos ahora cómo se deduce este principio de la función de distribución clásica o de M-B y cuáles son sus limitaciones.

La energía de una partícula es, en general, función de cierto número de parámetros diferentes. Estos pueden ser las componentes de la velocidad, la elevación vertical de las partículas en un campo gravitatorio, el ángulo que forma un dipolo molecular con un campo eléctrico, etc. Cada uno de estos parámetros constituye un *grado de libertad.* Supongamos que z representa uno de los parámetros y $\epsilon(z)$ la energía asociada al mismo. Si la energía puede expresarse como función continua de los parámetros, como en las secciones anteriores, la función de distribución clásica y la de M-B conducen al resultado de que el número medio de partículas dentro de un intervalo Δz del parámetro viene dado por una expresión de la forma

$$\Delta\mathcal{N}_z = A \exp\left[\frac{-\epsilon(z)}{kT}\right]\Delta z,$$

en donde A es una constante independiente de z. Como ejemplo, véase la ecuación (12-24) para el caso en que z representa una de las componentes rectangulares de la velocidad o la ecuación (12-38) en la cual z representa la coordenada vertical y.

Cuando la suma se reemplaza por una integral, el número total de partículas N viene dado por

$$N = A\int \exp\left[\frac{-\epsilon(z)}{kT}\right] dz,$$

en donde los límites de integración se extienden a todos los valores de z.

La energía total $E(z)$, asociada al parámetro z, es

$$E(z) = \int \epsilon(z)\, d\mathcal{N}_z = A\int \epsilon(z) \exp\left[-\frac{\epsilon(z)}{kT}\right] dz.$$

La energía media $\bar{\epsilon}(z)$ de una sola partícula es

$$\bar{\epsilon}(z) = \frac{E(z)}{N}.$$

En el caso de que la energía $\epsilon(z)$ sea *función cuadrática* de z, es decir, si tiene la forma $\epsilon(z) = az^2$, en donde a es una constante, y si los límites de z se extienden de 0 a ∞ o de $-\infty$ a $+\infty$, resulta, de acuerdo con la tabla 12-1,

$$\bar{\epsilon}(z) = \frac{\int az^2 \exp(-az^2/kT)\, dz}{\int \exp(-az^2/kT)\, dz} = \frac{1}{2}kT. \tag{12-42}$$

Es decir, para cada grado de libertad que cumpla las condiciones anteriores, la energía media por partícula, en un conjunto en equilibrio a la temperatura T es $kT/2$. Este es el enunciado general del principio de equipartición.

Las condiciones anteriores *se cumplen* para las componentes de la velocidad de traslación, v_x, v_y, v_z, ya que la energía asociada a cada una de ellas es $mv_x^2/2$, $mv_y^2/2$, $mv_z^2/2$, respectivamente y el intervalo correspondiente es de $-\infty$ a $+\infty$. También se cumplen en el caso del desplazamiento x de un oscilador armónico, ya que la energía potencial asociada a x es $Kx^2/2$, siendo K la constante de la fuerza.

Las condiciones *no se cumplen* para la coordenada vertical y de un gas en un campo gravitatorio, en donde la energía potencial es mgy; la energía potencial media *gravitatoria no* es $kT/2$. Tampoco se cumplen para la energía asociada a la rotación molecular, vibración y excitación electrónica debido al carácter cuántico de estas energías, que pueden tomar sólo ciertos valores discretos y no pueden expresarse como función *continua* de alguna coor-

denada. La energía asociada que les corresponde no es una simple función lineal de la temperatura.

12-6 OSCILADOR LINEAL CUANTIFICADO

Consideremos a continuación un conjunto de N osciladores lineales idénticos, supuestos discernibles, de modo que podemos utilizar la estadística de Maxwell-Boltzmann. Las propiedades de tal conjunto forman la base de la teoría del calor específico de los gases poliatómicos y de los sólidos.

Un oscilador lineal es una partícula limitada a moverse a lo largo de una línea recta y sobre la cual actúa una fuerza restauradora $F = -Kx$, proporcional a su desplazamiento x respecto de un punto fijo y de sentido opuesto. La ecuación del movimiento de la partícula es

$$F = m\frac{d^2x}{dt^2} = -Kx,$$

en donde m es la masa de la partícula. Si se desplaza de su posición de equilibrio y se deja en libertad, la partícula oscila con movimiento armónico simple de frecuencia ν, dada por

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{K/m}.$$

La frecuencia depende sólo de K y m y es independiente de la amplitud x_m.

La energía ϵ del oscilador es igual a la suma de su energía cinética $mv^2/2$ y su energía potencial $Kx^2/2$. Como la energía total es constante y la energía cinética es cero cuando el desplazamiento alcanza su valor máximo x_m, la energía potencial correspondiente a este desplazamiento es igual a la energía total ϵ y, por tanto,

$$\epsilon = \frac{1}{2}Kx_m^2.$$

Luego, la energía total es proporcional al *cuadrado* de la amplitud, x_m.

Si los osciladores fueran completamente independientes, no existiría intercambio de energía entre ellos y permanecerían indefinidamente en cualquier microestado del conjunto. Supondremos, por tanto, que las interacciones entre las partículas son suficientemente intensas para que los intercambios de energía permitan todos los microestados posibles compatibles con una energía total determinada, pero lo bastante débiles para que cada partícula pueda osciiar casi independientemente de las restantes.

En mecánica clásica, una partícula puede oscilar con cualquier amplitud y energía, pero los principios de mecánica cuántica restringen la energía a alguno de los valores de la serie

$$\epsilon_j = \left(n_j + \frac{1}{2}\right)h\nu, \tag{12-43}$$

en donde $n_j = 0, 1, 2, \ldots$, y h es la constante de Planck. Un resultado inesperado es que el oscilador no puede estar nunca en un estado de energía cero, sino que en el nivel más bajo la energía es $h\nu/2$, en el siguiente $3h\nu/2$, etc. Los niveles no son degenerados; existe un sólo estado de energía en cada nivel y $g_j = 1$ en cada nivel.

La condición cuántica de que la *energía* sólo puede tener algún valor de la serie $[(n_j + 1/2)h\nu]$ es equivalente a la condición de que la *amplitud* sólo puede alcanzar alguno de los valores de la serie

$$x_m^2 = \left(n_j + \frac{1}{2}\right)\frac{h}{\pi}\sqrt{1/Km}.$$

Utilizando la ecuación (12-43), la función de partición del conjunto es

$$Z = \sum_j \exp\left(\frac{-\epsilon_j}{kT}\right) = \sum_j \exp\left[-\left(n_j + \frac{1}{2}\right)\frac{h\nu}{kT}\right].$$

Para determinar la suma hagamos para simplificar $z = h\nu/kT$. Desarrollando los primeros términos resulta

$$Z = \exp\left(-\frac{z}{2}\right) + \exp\left(-\frac{3z}{2}\right) + \exp\left(-\frac{5z}{2}\right) + \cdots$$

$$= \exp\left(-\frac{z}{2}\right)\{1 + \exp(-z) + [\exp(-z)]^2 + \cdots\}.$$

La suma de la ecuación anterior tiene la forma de la serie geométrica infinita

$$1 + p + p^2 + \cdots,$$

que es igual a $1/(1-p)$, como se comprueba experimentalmente desarrollando el producto $(1-p) \times (1 + p + p^2 + \ldots)$. Por tanto,

$$Z = \exp\left(-\frac{z}{2}\right)\frac{1}{1 - \exp(-z)},$$

o sea,

$$Z = \frac{\exp(-h\nu/2kT)}{1 - \exp(-h\nu/kT)}. \tag{12-44}$$

La temperatura a la cual $kT = h\nu$ se denomina temperatura característica del conjunto y se representa por θ. Así pues,

$$k\theta = h\nu, \quad \text{o sea} \quad \theta = \frac{h\nu}{k}. \tag{12-45}$$

Por tanto,

$$\frac{h\nu}{kT} = \frac{\theta}{T}$$

y en términos de θ la función de partición toma la forma

$$Z = \frac{\exp(-\theta/2T)}{1 - \exp(-\theta/T)}. \tag{12-46}$$

El valor de la función de partición a cualquier temperatura para un conjunto determinado depende, por tanto, de la relación que existe entre la temperatura real T y la temperatura característica θ, la cual proporciona así una temperatura de referencia para el conjunto. Cuanto mayor es la frecuencia natural ν de los osciladores, más elevada es la temperatura característica. Así, si la frecuencia natural es del orden de frecuencias de la región infrarroja del espectro electromagnético, es decir, 10^{13} Hz*, resulta

$$\theta = \frac{h\nu}{k} = \frac{6{,}62 \times 10^{-34}\ \text{J s} \times 10^{13}\ \text{s}^{-1}}{1{,}38 \times 10^{-23}\ \text{J K}^{-1}} \simeq 500\ \text{K}.$$

Una temperatura real T de 50 K es, por tanto, aproximadamente igual a $\theta/10$ y una temperatura de 5000 K equivale a unos 10 θ.

El número relativo medio de osciladores en el nivel de energía j, según las ecuaciones (12-16) y (12-43), es

$$\frac{\bar{N}_j}{N} = \frac{1}{Z}\exp\left(-\frac{\epsilon_j}{kT}\right) = \frac{1}{Z}\exp\left(-\frac{\left(n_j + \frac{1}{2}\right)h\nu}{kT}\right).$$

* Heinrich R. Hertz, físico alemán (1857-1894).

Sustituyendo la ecuación (12-46) para Z y la (12-45) para θ, resulta

$$\frac{\bar{N}_j}{N} = \left[1 - \exp\left(\frac{-\theta}{T}\right)\right]\exp\left(-n_j\frac{\theta}{T}\right). \tag{12-47}$$

Para cualquier temperatura T el número de ocupación disminuye exponencialmente con el número cuántico n_j y disminuye más rápidamente cuanto más baja es la temperatura.

A aquella temperatura en la cual $T = \theta$,

$$(\theta/T) = 1, \qquad \left[1 - \exp\left(\frac{-\theta}{T}\right)\right] = 0{,}632$$

y

$$\frac{\bar{N}_j}{N} = 0{,}632\exp(-n_j).$$

Así, para los cuatro niveles de energía más bajos, en los cuales $n_j = 0$, 1, 2 y 3, tenemos

$$\frac{\bar{N}_0}{N} = 0{,}632, \quad \frac{\bar{N}_1}{N} = 0{,}232, \quad \frac{\bar{N}_2}{N} = 0{,}085, \quad \frac{\bar{N}_3}{N} = 0{,}032.$$

Aproximadamente un 63 % de los osciladores se encuentran en el nivel más bajo de energía, un 23 % en el siguiente, etc. En los cuatro niveles más bajos juntos se hallan aproximadamente el 98 % de los osciladores.

Se deja como ejercicio demostrar que cuando $T = \theta/2$,

$$\frac{\bar{N}_0}{N} = 0{,}865, \quad \frac{\bar{N}_1}{N} = 0{,}117, \quad \frac{\bar{N}_2}{N} = 0{,}016, \quad \frac{\bar{N}_3}{N} = 0{,}002.$$

A esta temperatura, aproximadamente el 87 % de los osciladores se encuentran en el nivel más bajo, un 12 % en el nivel siguiente, etc. y casi todas las partículas están en los primeros cuatro niveles.

A una temperatura $T = 2\theta$,

$$\frac{\bar{N}_0}{N} = 0{,}394, \quad \frac{\bar{N}_1}{N} = 0{,}239, \quad \frac{\bar{N}_2}{N} = 0{,}145, \quad \frac{\bar{N}_3}{N} = 0{,}088.$$

En los primeros cuatro niveles se hallan el 86 % aproximadamente de los osciladores, estando el resto distribuido entre los niveles de energía más elevados.

Las longitudes de las líneas verticales de la fig. 12-14 representan los números de ocupación medios relativos a las temperaturas $T = \theta/2$, $T = \theta$ y $T = 2\theta$.

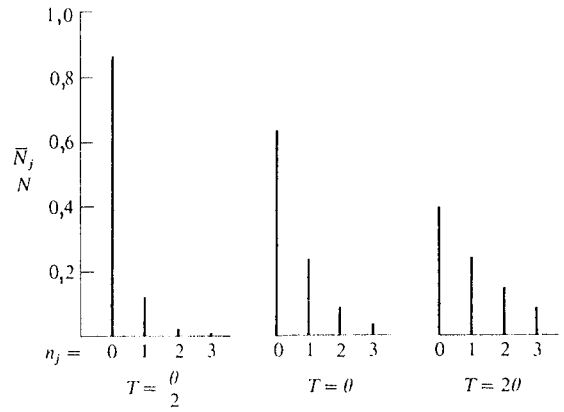


Fig. 12-14 Dependencia con θ/T de los números de ocupación relativos medios de los primeros cuatro niveles de un oscilador lineal.

La energía total del conjunto, que es en este caso su energía interna U, es

$$U = NkT^2 \frac{d \ln Z}{dT}$$

$$= Nk\theta\left[\frac{1}{\exp(\theta/T) - 1} + \frac{1}{2}\right]. \qquad (12\text{–}48)$$

Así, para un conjunto determinado de osciladores lineales, la energía interna es función sólo de la temperatura. La capacidad calorífica C_V del conjunto es

$$C_V = \frac{dU}{dT}$$

$$= Nk\left(\frac{\theta}{T}\right)^2 \frac{\exp(\theta/T)}{[\exp(\theta/T) - 1]^2}. \qquad (12\text{–}49)$$

Las curvas de la fig. 12-15 representan la energía interna U y la capacidad calorífica C_V (ambas divididas por Nk) en función de T/θ. La *ordenada* de la segunda es proporcional a la *pendiente* de la primera.

Cuando T se aproxima a 0 K casi todos los osciladores se encuentran en su nivel más bajo de energía, $h\nu/2$, y la energía total U se aproxima a la energía del punto cero, $Nh\nu/2$, o $U/Nk \to 0{,}5$. La energía interna cambia sólo ligeramente con el cambio de temperatura y la capacidad calorífica tiende

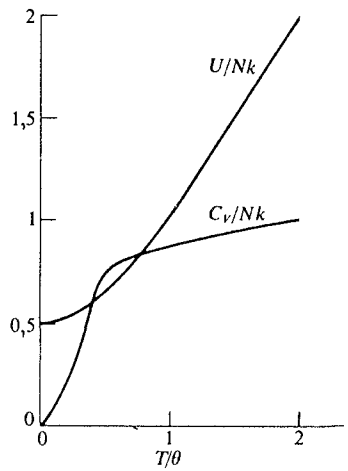


Fig. 12-15 Energía interna y capacidad calorífica de un conjunto de osciladores lineales.

a cero. La entropía de un conjunto de osciladores lineales se aproxima también a cero cuando T tiende a cero.

Si $T \gg \theta$, $\theta/T \ll 1$, $\exp(\theta/T) - 1 \simeq \theta/T$, el término 1/2 es despreciable comparado con T/θ y U se aproxima a NkT. La energía media por partícula U/N se aproxima a kT que es el valor previsto por la equipartición para un oscilador con dos grados de libertad (su posición y su velocidad). La energía interna crece casi linealmente con la temperatura y C_V se aproxima al valor constante Nk.

12-7 CALOR ESPECÍFICO DE UN GAS DIATÓMICO

Ya vimos en la sección 12-1 como la ecuación de estado de un gas ideal *monoatómico* y su ecuación de energía podían deducirse por métodos de la termodinámica estadística. Consideremos a continuación un gas cuyas moléculas son *poliatómicas*. Si la energía de una molécula no depende de las coordenadas espaciales x, y y z de su centro de masas y no existe energía potencial mutua entre las moléculas, la función de partición será directamente proporcional al volumen V, como en la ecuación (12-6) para un gas monoatómico. La función de Helmholtz $F = -NkT(\ln Z - \ln N + 1)$ posee la misma dependencia de V que en el caso de un gas monoatómico y el gas posee la misma ecuación de estado $PV = nRT$.

Sin embargo, el calor específico difiere del correspondiente a un gas monoatómico, porque una molécula poliatómica puede tener una «energía interna» propia formada por energía de rotación, vibración y excitación electrónica.

De acuerdo con el principio clásico de equipartición, cada grado de libertad asociado a la rotación y la vibración contribuye del mismo modo que los tres grados de libertad de traslación, siendo $kT/2$ la energía media de cada uno de ellos. El calor específico molar a volumen constante sería $R/2$ por cada grado de libertad y para una molécula con f grados de libertad tendríamos $c_v = fR/2$, que sería constante e independiente de la temperatura.

Esta predicción concuerda bien con la experiencia para los gases monoatómicos, que poseen sólo tres grados de libertad de traslación y para los cuales c_v es casi igual a $3R/2$. Sin embargo, a temperatura ambiente, los calores molares de los gases diatómicos son prácticamente iguales a $5R/2$, como si las moléculas tuvieran dos grados de libertad adicionales. Además, los calores específicos no son constantes, sino que varían con la temperatura y no corresponden a valores enteros de f.

Una molécula diatómica puede considerarse que posee la estructura tipo pesa de gimnasia de la fig. 9-5. Además de la energía cinética de traslación de su centro de masas, posee energía de rotación alrededor del mismo centro y puesto que no se trata de una estructura completamente rígida, sus átomos pueden oscilar según la línea que los une. Ambas energías, de rotación y de vibración, están cuantificadas y, a cada forma de la energía, lo mismo que en un oscilador armónico, puede asociarse una temperatura característica θ_{rot} para la rotación y θ_{vib} para la vibración. La magnitud de la población de los niveles de energía de rotación y vibración viene determinada por la relación entre la temperatura real T y la correspondiente temperatura característica. Es decir, las energías internas de rotación y vibración y los correspondientes calores específicos c_{rot} y c_{vib} son funciones de los cocientes T/θ_{rot} y T/θ_{vib}. No daremos la forma precisa de esta dependencia, sino que indicaremos simplemente que las gráficas de los calores específicos c_{rot} y c_{vib} poseen la misma forma general que la gráfica de c_v para el oscilador armónico indicado en la fig. 12-15. A muy bajas temperaturas, ambos calores específicos se aproximan a cero; a temperaturas altas, comparadas con las temperaturas características, ambos se aproximan al valor clásico Nk. Así, a temperaturas suficientemente altas, los calores molares correspondientes se aproximan al valor clásico R, como en el caso de una partícula con dos grados de libertad.

¿Qué debemos considerar como temperatura «suficientemente» alta? Esto depende de las temperaturas características θ_{rot} y θ_{vib}. La tabla 12-2 relaciona algunos valores de θ_{rot}. Esta temperatura es inversamente proporcional al momento de inercia de la molécula: cuanto mayor es el momento de inercia menor es el valor de θ_{rot}. El valor más alto, aproximadamente 86 K, es el del hidrógeno, H_2, pues su momento de inercia es menor que el de cualquier otra molécula diatómica. Las moléculas con un átomo de hidrógeno forman otro grupo con valores de θ_{rot} de aproximadamente 20 K. Para las restantes, la temperatura característica es del orden de unos pocos grados o menos. Así, la «temperatura ambiente», por ejemplo, 300 K es mucho mayor que la temperatura característica de rotación y el calor molar asociado a la rotación se aproxima al valor R.

Tabla 12-2 Temperaturas características de rotación y vibración de las moléculas diatómicas.

Sustancia	θ_{rot}, (K)	θ_{vib}, (K)
H_2	85,5	6140
OH	27,5	5360
HCl	15,3	4300
CH	20,7	4100
CO	2,77	3120
NO	2,47	2740
O_2	2,09	2260
Cl_2	0,347	810
Br_2	0,117	470
Na_2	0,224	230
K_2	0,081	140

La tabla 12-2 también consigna las temperaturas características θ_{vib} para las mismas moléculas y como puede verse, son mucho más altas que las temperaturas características de rotación, lo cual significa que a temperatura ambiente, en donde $T \ll \theta_{vib}$, prácticamente todas las moléculas se encuentran en su nivel de energía de vibración más bajo y el calor específico asociado a la vibración es prácticamente cero. Sólo a temperaturas mucho más altas, los niveles de energía de vibración comienzan a estar poblados.

Así, a temperatura ambiente, los calores molares de la mayor parte de las moléculas diatómicas tienen una contribución de $3R/2$ para la traslación y

de R para la rotación, lo que hace un total de $5R/2$, como se observa realmente.

La fig. 12-16 es una gráfica de los valores experimentales de c_v/R para el hidrógeno, representados en función de la temperatura. (El hidrógeno es el único gas diatómico que permanece gaseoso a temperaturas del orden de 25 K.) A temperaturas muy bajas, c_v/R es igual a 3/2, que es el valor correspondiente a un gas *monoatómico*. Al crecer la temperatura, crece también c_v y en un intervalo considerable próximo a la temperatura ambiente c_v/R es aproximadamente igual a 5/2, que es el valor (de acuerdo con el principio de equipartición) que correspondería al caso en que dos grados de libertad de rotación o vibración, pero no ambos, se sumaran a los grados de libertad de traslación. Sólo a temperaturas muy altas c_v/R se aproxima a 7/2, valor previsto por la equipartición.

Ahora podemos comprender en líneas generales las características de esta gráfica. Las temperaturas características de rotación y de vibración para el hidrógeno son, $\theta_{rot} = 85{,}5$ K y $\theta_{vib} = 6140$ K. Por debajo aproximadamente de 50 K, la temperatura T es mucho menor que cualquiera de las dos temperaturas características y prácticamente todas las moléculas permanecen en sus estados más bajos de energía de rotación y de vibración. El calor molar es, por tanto, el mismo que el de un gas monoatómico, $3R/2$.

En el intervalo de 50 K a unos 250 K, la temperatura T es del orden de magnitud de θ_{rot} y los estados rotacionales de energía superior comienzan a poblarse. Por encima de los 250 K, las moléculas se comportan como rotores clásicos y contribuyen en R al calor molar, el cual en este intervalo es igual

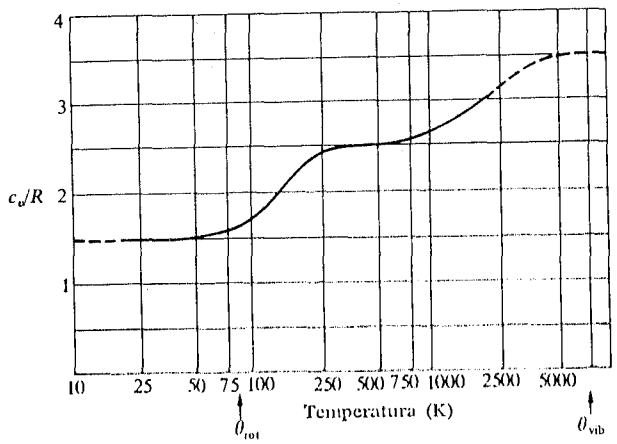


Fig. 12-16 Valores experimentales de c_v/R para el hidrógeno en función de la temperatura representada en escala logarítmica.

a $5R/2$. A partir de unos 500 K, algunas moléculas se desplazan a estados de mayor energía de vibración y c_v se aproxima al valor límite clásico de $7R/2$.

En el tratamiento relativamente sencillo del problema que aquí hemos expuesto, no hemos tenido en cuenta muchas características importantes de la teoría general. Entre ellas podemos citar: (a) la diferencia entre el comportamiento de moléculas como el H_2, cuyos átomos son iguales y aquellas otras como el NO, formadas por átomos distintos; (b) la degeneración de los niveles de energía de rotación, como resultado de la cuantificación espacial; (c) la energía asociada a la excitación electrónica a altas temperaturas; (d) el acoplamiento entre estados de rotación y de vibración y (e), el hecho de que las vibraciones no son precisamente armónicas simples. Sin embargo, la teoría exacta está en apariencia tan firmemente establecida que los calores específicos de los gases pueden calcularse teóricamente a partir de mediciones ópticas con mayor exactitud que por medidas experimentales siguiendo métodos calorimétricos.

PROBLEMAS

12-1 En la sección 12-1 se calcularon las propiedades de un gas ideal monoatómico a partir de la función de distribución clásica. (a) Deducir la ecuación de estado y el calor específico de un gas ideal utilizando en su lugar la función de distribución de M-B. (b) Demostrar que la función de distribución de M-B conduce a una expresión de la entropía de un gas ideal que no es extensiva.

12-2 En un gas bidimensional las moléculas pueden moverse libremente en un plano, pero están confinadas dentro de un área A. (a) Demostrar que la función de partición para un gas bidimensional monoatómico de N partículas se expresa mediante la ecuación

$$Z = \frac{A2\pi mkT}{h^2}.$$

(b) Determinar la ecuación de estado del gas a partir de su función de Helmholtz.

12-3 Utilizar la función de partición del problema anterior para deducir el calor específico y la entropía de un gas monoatómico bidimensional.

12-4 En la fig. 12-3 sean $v_x = v_y = v_z = v_m$ y $\Delta v_x = \Delta v_y = \Delta v_z = 0{,}01\ v_m$. Si N = número de Avogadro = $6{,}02 \times 10^{26}$ moléculas, calcular el número medio de partículas en cada uno de los siguientes elementos del espacio de velocidades: (a) la rebanada de espesor Δv_y, (b) el paralelepípedo rectangular común a dos rebanadas, (c) el elemento de volumen $\Delta v_x \Delta v_y \Delta v_z$, (d) la cascarilla esférica de radio $\sqrt{3}\ v_m$ y espesor $0{,}01\ v_m$.

12-5 (a) ¿Cuál es la "distancia" v_y, en la fig. 12-3, de una rebanada normal al eje v_y si la rebanada contiene la mitad de los puntos representativos de una rebanada paralela del mismo espesor, que pasa por el origen? Expresar la respuesta en fun-

ción de v_m. (b) ¿A qué "distancia" radial v del origen del espacio de velocidades la densidad ρ_v de puntos representativos es un medio de la del origen?

12-6 Hallar la fracción de moléculas de un gas que tiene: (a) velocidades con componentes x comprendidas entre v_m y 1,01 v_m; (b) velocidades entre v_m y 1,01 v_m; (c) velocidades con componentes x, y y z comprendidas cada una entre v_m y 1,01 v_m.

12-7 Demostrar que $v_m = \sqrt{2kT/m}$.

12-8 (a) Calcular con tres cifras significativas la velocidad media, la cuadrática media y la más probable de una molécula de oxígeno a 300 K. (b) Calcular la velocidad más probable de una molécula de oxígeno a las siguientes temperaturas: 100 K, 1000 K, 10 000 K.

12-9 Demostrar que $(\bar{v}^2) - (\bar{v})^2 > 0$. Esta diferencia desempeña un papel importante en la teoría de fluctuaciones y es la desviación cuadrática media de la velocidad respecto a la velocidad media.

12-10 Demostrar que la velocidad recíproca media $(\overline{1/v})$ viene dada por $2/\sqrt{\pi}\, v_m = \sqrt{2m/\pi kT}$.

12-11 (a) Expresar la ecuación (12-18) en función de la energía cinética $\epsilon (= mv^2/2)$ de las moléculas. (b) Determinar la energía más probable y la energía media de las moléculas que poseen una distribución de velocidades dada por la ecuación (12-18) y comparar los resultados respectivamente con $mv_m^2/2$ y $m\bar{v}^2/2$.

12-12 Demostrar que el número de moléculas con componentes x positivas de la velocidad inferiores a cierto valor arbitrario v es $\mathcal{N}_{0\to x} = \frac{N}{2}$ fer (x), en donde $x = v/v_m$ y fer (x) es la función de errores definida por

$$\text{fer}\,(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-x^2}\, dx.$$

(b) Demostrar que el número de moléculas con componentes x positivas de la velocidad superiores a v es $\mathcal{N}_{x\to\infty} = \frac{N}{2}\,[1 - \text{fer}\,(x)]$. Calcular la fracción de moléculas con componentes x de velocidad comprendidos entre (c) 0 y v_m, (d) v_m e ∞, (e) 0 e ∞, (f) $-v_m$ y $+v_m$. El valor de fer (1) = 0,8427. (g) Ilustrar gráficamente las respuestas, teniendo en cuenta la función de distribución de velocidades.

12-13 Demostrar que el número de moléculas con *velocidades* inferiores a cierto valor arbitrario v viene dado por

$$\mathcal{N}_{0\to x} = N\left[\text{fer}\,(x) - \frac{2}{\sqrt{\pi}}\, x\, e^{-x^2}\right],$$

con x y fer (x) definidos en el problema anterior. (b) Demostrar que el número de moléculas con velocidades superiores al valor arbitrario viene dado por

$$\mathcal{N}_{x\to\infty} = N\left[1 - \text{fer}\,(x) + \frac{2}{\sqrt{\pi}}\, x\, e^{-x^2}\right].$$

Calcular la fracción de moléculas con velocidades comprendidas entre (c) 0 y v_m, (d) v_m e ∞ y (e) 0 e ∞. (f) Ilustrar las respuestas gráficamente, teniendo en cuenta la función de distribución de velocidades.

12-14 Demostrar que la v_{cm} de las partículas que emergen por un pequeño orificio practicado en un horno viene dada por $\sqrt{4kT/m}$.

12-15 Demostrar que el número de moléculas que chocan contra una superficie de área unidad por unidad de tiempo, con componentes de velocidad normales a la superficie y superiores a cierto valor arbitrario $v = xv_m$, es $[\mathbf{n}v_m \exp(-x^2)]/2\sqrt{\pi}$.

12-16 El horno de la fig. 12-10 contiene bismuto a temperatura de 830 K, el tambor tiene 10 cm de diámetro y gira a 6000 rpm. Hallar la distancia en la placa de vidrio G entre los puntos de los impactos de las moléculas Bi y Bi_2. Suponer que todas las moléculas de cada especie escapan del horno con la velocidad v_{cm} apropiada a cada especie.

12-17 Una ampolla esférica de 10 cm de radio se mantiene a una temperatura de 27°C, excepto en un centímetro cuadrado, que se mantiene a muy baja temperatura. La ampolla contiene vapor de agua originalmente a una presión de 10 Tor. Suponer que cada molécula de agua que choca contra la superficie fría se condensa y *se adhiere* a la superficie, ¿cuánto tiempo se requiere para que la presión decrezca hasta 10^{-4} Tor?

12-18 Una ampolla de 10 cm de radio se evacua continuamente a alto vacio. En la ampolla hay un pequeño recipiente cerrado en el cual se ha practicado un orificio circular de 0,2 mm de diámetro, situado en el centro de la ampolla. El recipiente contiene mercurio a 100°C, a cuya temperatura su presión de vapor es 0,28 Tor. (a) Calcular la velocidad media $\bar{v}$ de las moléculas de vapor de mercurio en el pequeño recipiente. (b) Calcular la velocidad de efusión del mercurio a través del orificio, en miligramos $hora^{-1}$. (c) ¿Cuánto tiempo se requiere para que se deposite un microgramo de mercurio en un centímetro cuadrado de la superficie interior de la ampolla, en una dirección que forma un ángulo de 45° con la normal al orificio? (Véase la fig. 12-17.)

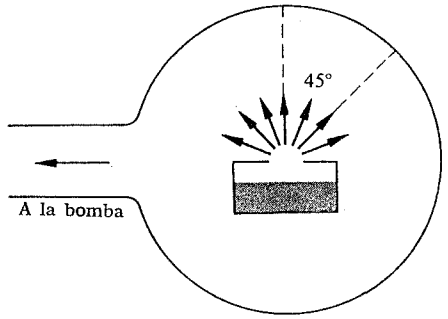


Figura 12-17

12-19 En una experiencia de haz molecular, la fuente es un tubo que contiene hidrógeno a presión $P_t = 0{,}15$ Tor y temperatura $T = 400$ K. En la pared del tubo hay

una ranura de 30 mm × 0,025 mm, que comunica con una región de alto vacío. Opuesto a la ranura fuente y a un metro de distancia hay una segunda ranura (detectora) paralela a la primera y del mismo tamaño. Esta ranura se halla en la pared de una pequeña cámara en la cual puede medirse la presión P_d. Cuando se ha logrado el estado estacionario: (a) ¿Cuál es la velocidad de descarga de la ranura fuente, en microgramos s^{-1}? (b) ¿Con qué velocidad llega el hidrógeno a la ranura detectora, en microgramos s^{-1} y en moléculas s^{-1}? (c) ¿Cuántas moléculas que eventualmente alcanzarán la ranura detectora se hallan en el espacio entre fuente y detector en cada instante? (d) ¿Cuál es la presión de equilibrio P_d en la cámara detectora?

12-20 Las distancias *OS* y *SD* del aparato de Estermann, Simpson y Stern, de la fig. 12-11, son de 1 metro cada una. Calcular la distancia del detector, debajo de la posición central *D*, para átomos de cesio que tengan una velocidad igual a la velocidad v_{cm} en un haz que emerge de un horno a 460 K. Calcular también el "ángulo de elevación" de la trayectoria. El peso atómico del cesio es 133.

12-21 El flujo de neutrones a través de un área en el centro de la pila de Brookhaven es de alrededor de 4×10^{16} neutrones m^{-2} s^{-1}. Suponer que los neutrones tienen una distribución de velocidades vectoriales Maxwell-Boltzmann correspondiente a una temperatura de 300 K (neutrones "térmicos"). (a) Hallar el número de neutrones por metro cúbico. (b) Hallar la "presión parcial" del gas neutrónico.

12-22 Deducir la ecuación (12-27) a partir de la ecuación (7-31), suponiendo que $E_p = \Gamma g$, $Y_1 = \Pi$ y $X_1 = L$.

12-23 (a) Obtener las expresiones de Z_v y Z_{II} dadas en las ecuaciones (12-31) y (12-32). (b) Deducir las expresiones de Π y Γ dadas por las ecuaciones (12-34) y (12-35).

12-24 Para el gas contenido en un cilindro en un campo gravitatorio, como el expuesto en la sección 12-4, demostrar que cuando $g \to 0$, el número de moléculas por unidad de volumen se aproxima al valor constante N/V y, por tanto, es el mismo a todas las alturas. Dicho de otro modo, en ausencia de campo gravitatorio, las moléculas de un gas se distribuyen *uniformemente* en todo el volumen de un recinto.

12-25 Demostrar que la fuerza neta hacia abajo ejercida por el gas sobre el recinto, como en la sección 12-4 (fig. 12-13), es igual al peso del gas contenido en el mismo.

12-26 Si la altura de la atmósfera es muy grande, demostrar que: (a) $\Pi = 0$, (b) $\Gamma = NkT/g$, (c) $E = \frac{5}{2}NkT$, (d) $dS = Nk[(5/2)(dT/T) - (dg/g)]$ y (e) que los estados a entropía constante están relacionados por la expresión $T^{5/2}/g = \text{constante}$.

12-27 (a) Calcular la fracción de átomos de hidrógeno que pueden ionizarse térmicamente a temperatura ambiente. (b) ¿A qué temperatura se ionizará la fracción e^{-1} de los átomos?

12-28 Cuando se hace girar un gas en una centrifugadora, sus moléculas pueden considerarse sometidas a una fuerza centrífuga de magnitud $m\omega^2 r$. Demostrar que la densidad del gas como función de r varía según la fórmula $\exp(m\omega^2 r^2/2kT)$.

12-29 Hallar la energía potencial media de gravitación de una molécula en una atmósfera isoterma infinitamente elevada.

12-30 (a) Utilizar el principio de equipartición de la energía para determinar la energía total, la energía por partícula y la capacidad calorífica de un sistema de N osciladores armónicos discernibles, en equilibrio con un baño a una temperatura T. La energía cinética de cada oscilador es $m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/2$ y la energía potencial es $K(x^2 + y^2 + z^2)/2$, en donde x, y y z son los desplazamientos desde una posición de equilibrio. (b) Demostrar que la dilatación de este sistema es cero, pues $\bar{x} = \bar{y} = \bar{z} = 0$.

12-31 Una molécula está constituida por cuatro átomos en los vértices de un tetraedro. (a) ¿Cuál es el número de grados de libertad para traslación, rotación y vibración, de esta molécula? (b) Basándose en el principio de equipartición, ¿qué valores tienen c_v y γ en un gas compuesto de estas moléculas?

12-32 Utilizando la ecuación (11-62) deducir: (a) la ecuación (12-48) y (b) la ecuación (12-49). (c) Demostrar que cuando $T \gg \theta$, C_V se aproxima a Nk y cuando $T \ll \theta$, C_V se aproxima a cero siguiendo la expresión $e^{-\theta/T}$.

12-33 Calcular el número relativo medio de osciladores en el nivel *j*-ésimo de energía, $\bar{N}_j/N$, para los cuatro niveles de energía más bajos cuando: (a) $T = \theta/2$ y (b) $T = 2\theta$.

12-34 Hacer esquemas del número relativo medio de osciladores en: (a) el estado fundamental y (b) el primer estado excitado y (c) el segundo estado excitado en función de T/θ.

12-35 Por medio de la ecuación (11-66), demostrar que la entropía de un conjunto de osciladores lineales cuantificados es

$$S = Nk\left\{\frac{\theta/T}{\exp(\theta/T) - 1} - \ln[1 - \exp(-\theta/T)]\right\},$$

en donde $\theta = h\nu/k$. (b) Demostrar que S se aproxima a cero cuando T tiende a cero. (c) ¿Por qué se utiliza la ecuación (11-66) y no la (11-63)?

12-36 Considerar 1000 moléculas diatómicas a una temperatura $\theta_{vib}/2$. (a) Determinar el número existente en cada uno de los tres estados de vibración más bajos. (b) Determinar la energía de vibración del sistema.

Capítulo 13

Aplicaciones de la estadística cuántica a otros sistemas

13-1 TEORÍA DE EINSTEIN DEL CALOR ESPECÍFICO DE UN SÓLIDO
13-2 TEORÍA DE DEBYE DEL CALOR ESPECÍFICO DE UN SÓLIDO
13-3 RADIACIÓN DEL CUERPO NEGRO
13-4 PARAMAGNETISMO
13-5 TEMPERATURAS NEGATIVAS
13-6 GAS DE ELECTRONES

13-1 TEORÍA DE EINSTEIN DEL CALOR ESPECÍFICO DE UN SÓLIDO

En la sección 9-8 y en la fig. 3-10 vimos que el calor específico de muchos sólidos a volumen constante se aproxima al valor de Dulong y Petit de $3R$ a temperaturas elevadas, pero tiende a cero a temperaturas muy bajas. La primera explicación satisfactoria a esta conducta la dio Einstein, considerando los átomos de un sólido en primera aproximación como un conjunto de osciladores cuantificados que vibran todos con la misma frecuencia ν. Los principios de la mecánica cuántica no se habían desarrollado aún lo suficiente en la época en que se hizo esta hipótesis y el artículo original de Einstein suponía que la energía de un oscilador venía dada por

$$\epsilon_j = n_j h\nu.$$

El factor adicional 1/2 que introdujimos en la ecuación (12-43) no afecta al método y utilizaremos las expresiones ya deducidas en la sección 12-6. No obstante, haremos un cambio. Los átomos de un sólido poseen libertad de movimiento en *tres* dimensiones y no en una sola, de tal modo que un conjunto de N átomos es equivalente a $3N$ osciladores. Por tanto, según la ecuación (12-48) la energía interna U de un sólido formado por N átomos es

$$U = 3Nk\theta_E\left[\frac{1}{\exp(\theta_E/T) - 1} + \frac{1}{2}\right], \tag{13-1}$$

en la cual, la *temperatura de Einstein* θ_E se define por

$$\theta_E \equiv \frac{h\nu}{k}. \tag{13-2}$$

La energía media de un átomo es

$$\bar{\epsilon} = \frac{U}{N} = 3k\theta_E\left[\frac{1}{\exp(\theta_E/T) - 1} + \frac{1}{2}\right]$$

y el calor específico a volumen constante

$$c_v = 3R\left(\frac{\theta_E}{T}\right)^2 \frac{\exp(\theta_E/T)}{[\exp(\theta_E/T) - 1]^2}. \tag{13-3}$$

La fig. 13-1 muestra las gráficas de los cocientes adimensionales $\bar{\epsilon}/k\theta_E$ y c_v/R, representados como funciones de T/θ_E. La ordenada de esta última curva, a cualquier temperatura, es proporcional a la pendiente de la primera.

La forma general de la gráfica de c_v concuerda con la curva experimental indicada en la fig. 3-10. El valor de θ_E (y, por tanto, de ν) para una sustancia particular se elige de modo que se obtenga el mejor ajuste entre las curvas teórica y experimental. Sin embargo, no es posible hallar un valor de θ_E que ofrezca una buena concordancia a temperaturas altas y bajas simultáneamente.

Cuando $T \gg \theta_E$, θ_E/T es pequeño y c_v se aproxima al valor de Dulong y Petit,

$$c_v = 3R.$$

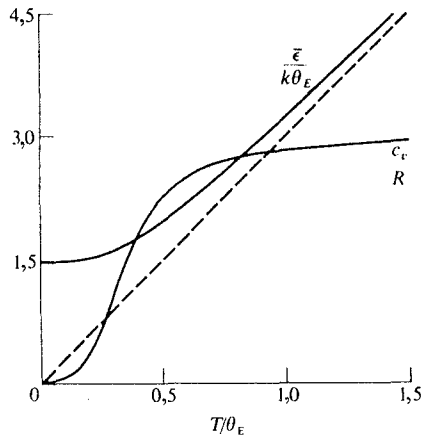


Fig. 13-1 Energía interna y calor específico de un oscilador armónico.

Cuando $T \ll \theta_E$, el término exponencial es grande y despreciando el 1 del denominador, resulta

$$c_v = 3R\left(\frac{\theta_E}{T}\right)^2 \exp(-\theta_E/T).$$

(Véase problema 12-32.)

Si T se aproxima a cero, el término exponencial tiende a cero con mayor rapidez que $1/T^2$ a infinito y c_v se aproxima a cero, de acuerdo con la experiencia y con el tercer principio. Sin embargo, a causa del rápido decrecimiento del término exponencial, los valores teóricos de c_v a muy bajas temperaturas disminuyen mucho más rápidamente que los valores experimentales. Por ello, la teoría de Einstein, que parece ser el enfoque correcto del problema, no es evidentemente el todo de la cuestión.

13-2 TEORÍA DE DEBYE DEL CALOR ESPECÍFICO DE UN SÓLIDO

La simple teoría de Einstein supone que todos los átomos de un sólido oscilan a la misma frecuencia. Nernst y Lindemann* encontraron empíricamente que el acuerdo entre la teoría y la experiencia podía mejorarse suponiendo que existían dos grupos de átomos, uno oscilando a la frecuencia ν y el otro a la frecuencia 2ν. La idea fue ampliada por Born†, von Karmann‡ y Debye, quienes consideraban los átomos, no como osciladores aislados que vibran todos con la misma frecuencia, sino como un sistema de osciladores acoplados que poseen un espectro continuo de frecuencias naturales.

Como ejemplo sencillo de osciladores acoplados, supongamos que tenemos dos partículas idénticas unidas por resortes idénticos, como indica la fig. 13-2. Si ambas partículas poseen velocidades iniciales iguales en el mismo sentido, como indican las flechas superiores, las partículas oscilarán en fase con una cierta frecuencia ν_1. Si las velocidades iniciales son iguales y opuestas, como indican las flechas inferiores, las partículas oscilarán defasadas, pero con una frecuencia diferente ν_2. Si las velocidades iniciales poseen valores arbitrarios, el movimiento resultante es la superposición de dos oscilaciones de frecuencias ν_1 y ν_2. Se dice que el sistema posee dos *frecuencias naturales.*

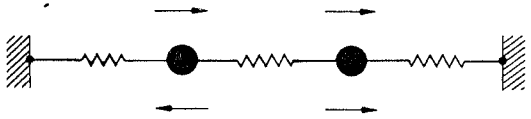


Fig. 13-2 Osciladores acoplados.

Supongamos ahora que crece el número de partículas (y resortes). Si este número es pequeño, no es difícil calcular las frecuencias naturales, pero si el número crece, existen demasiadas ecuaciones simultáneas para resolver. Resulta, no obstante, que si existen N partículas en la cadena, el sistema tendrá N frecuencias naturales, cualquiera que sea el valor de N.

Ampliemos ahora estas ideas a tres dimensiones. Un modelo simple de cristal consiste en una distribución tridimensional de partículas unidas por resortes y esta distribución posee $3N$ frecuencias naturales. Debido a la imposibilidad de calcular estas frecuencias cuando N es igual al número de moléculas de un cristal macroscópico, Debye supuso que las frecuencias

* Frederick A. Lindemann, primer vizconde de Cherwell, físico británico (1886-1957).
† Max Born, físico alemán (1882-1970).
‡ Theodor von Kármán, ingeniero húngaro (1881-1963).

naturales de los átomos de un cristal serían las mismas que las frecuencias de las posibles ondas estacionarias en el cristal, suponiendo que éste fuera un *sólido elástico continuo.* Este es un problema típico de la teoría de la elasticidad y expondremos su solución sin entrar en detalles. El procedimiento es muy análogo al descrito en la sección 11-2, a excepción de que ahora tratamos con ondas elásticas *reales* y no con ondas matemáticas de la mecánica ondulatoria.

Como se explicó en la sección 11-2, una cuerda elástica de longitud L fija por ambos extremos, puede oscilar en estado estacionario de cualquier modo, hallándose la longitud de onda λ por la fórmula

$$\lambda = \frac{2L}{n},$$

en donde $n = 1, 2, 3, \ldots$, etc.

La ecuación fundamental de cualquier tipo de movimiento ondulatorio establece que la velocidad de propagación c es igual al producto de la frecuencia ν por la longitud de onda λ:

$$c = \nu\lambda.$$

Así resulta que, para cualquier frecuencia ν, el número n es

$$n = \frac{2L}{c}\nu$$

y

$$n^2 = \frac{4L^2}{c^2}\nu^2.$$

La teoría de la elasticidad nos dice que las frecuencias naturales de las ondas estacionarias en un sólido elástico en forma de cubo de arista L vienen dadas por la misma ecuación, excepto que los valores posibles de n^2 son

$$n^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2,$$

en donde n_x, n_y y n_z son números enteros positivos que pueden tomar los valores 1, 2, 3, ..., etc.

Para determinar el número de ondas en cualquier intervalo de frecuencias o *espectro de frecuencias,* procederemos del mismo modo que en la sección 12-1 y fig. 12-1. Representemos los números n_x, n_y, n_z en tres ejes perpendiculares entre sí. Cada triada de valores determina un punto en el

espacio-n con los valores correspondientes de n y ν. Sea $\mathscr{G}$ el número total de frecuencias posibles hasta cierto valor n inclusive. Este número es igual al de puntos dentro de un octante de una esfera de radio n, el volumen del cual es $(\pi/6)n^3$, y como $n = (2L/c)\nu$,

$$\mathscr{G} = \frac{4\pi}{3}\frac{L^3}{c^3}\nu^3.$$

Ahora bien, L^3 es el volumen V del cubo y puede demostrarse que prescindiendo de la forma del sólido podemos reemplazar L^3 por V. Por tanto,

$$\mathscr{G} = \frac{4\pi}{3}\frac{V}{c^3}\nu^3. \tag{13-4}$$

Sin embargo, en un sólido elástico pueden propagarse tres tipos de ondas elásticas: una onda de compresión o longitudinal (onda sonora) que se propaga con velocidad c_l y dos ondas transversales polarizadas en direcciones mutuamente perpendiculares que se propagan con una velocidad diferente c_t. El número total de ondas estacionarias posibles con frecuencias hasta cierto valor ν inclusive es, por tanto,

$$\mathscr{G} = \frac{4\pi}{3}V\left(\frac{1}{c_l^3} + \frac{2}{c_t^3}\right)\nu^3. \tag{13-5}$$

De acuerdo con la teoría de Debye, la ecuación (13-5) puede también interpretarse como la expresión que describe el número de *osciladores* lineales que poseen frecuencias hasta cierto valor ν inclusive. Así, para ir de acuerdo con la notación de la sección 12-2, en la ecuación (13-5) debe sustituirse $\mathscr{G}$ por $\mathscr{N}$, quedando

$$\mathscr{N} = \frac{4\pi}{3}V\left(\frac{1}{c_l^3} + \frac{2}{c_t^3}\right)\nu^3. \tag{13-6}$$

Si no existiera límite superior para la frecuencia, el número total de osciladores sería infinito. Pero un cristal que contiene N átomos constituye un conjunto de $3N$ osciladores lineales. Por tanto, supondremos que el espectro de frecuencias posee una frecuencia máxima ν_m tal que el número total de osciladores lineales es igual a $3N$. Haciendo pues $\mathscr{N} = 3N$ y $\nu = \nu_m$, resulta

$$3N = \frac{4\pi}{3}V\left(\frac{1}{c_l^3} + \frac{2}{c_t^3}\right)\nu_m^3. \tag{13-7}$$

Las velocidades de las ondas c_l y c_t pueden calcularse a partir de las propiedades elásticas de un material determinado y, por tanto, ν_m puede determinarse mediante esta ecuación. En un material como el plomo, fácilmente deformable, las velocidades de las ondas son relativamente pequeñas, mientras que en un material rígido como el diamante, las velocidades son relativamente grandes. Por tanto, el valor de ν_m para el plomo es mucho menor que para el diamante.

La existencia de una frecuencia máxima de las ondas estacionarias en un sólido real puede comprobarse del modo siguiente. Para una serie simple de ondas de velocidad c la frecuencia máxima ν_m corresponde a una longitud de onda mínima $\lambda_{min} = c/\nu_m$ y la ecuación (13-7) puede escribirse en la forma

$$\lambda_{\min} = \left(\frac{4\pi}{9}\right)^{1/3}\left(\frac{V}{N}\right)^{1/3}. \tag{13-8}$$

Pero (V/N) es el volumen medio por átomo y su raíz cúbica $(V/N)^{1/3}$ es del orden del espaciado interatómico medio. Por tanto, la estructura de un cristal real (que no es un medio continuo) establece un límite a la longitud de onda mínima, que es del orden del espaciado interatómico, lo cual es lógico, ya que las longitudes de onda más cortas no conducen a nuevos modos de movimiento atómico. De las ecuaciones (13-6) y (13-7) resulta que

$$\mathscr{N} = \frac{3N}{\nu_m^3}\nu^3.$$

El número de osciladores lineales con frecuencias comprendidas entre ν y $\nu + \Delta\nu$ es, por tanto,

$$\Delta\mathscr{N}_\nu = \frac{9N}{\nu_m^3}\nu^2\,\Delta\nu, \tag{13-9}$$

y el número por unidad de intervalo de frecuencia es

$$\frac{\Delta\mathscr{N}_\nu}{\Delta\nu} = \frac{9N}{\nu_m^3}\nu^2. \tag{13-10}$$

La fig. 13-3 es una gráfica de $\Delta\mathscr{N}_\nu/\Delta\nu$ en función de ν. El número real $\Delta\mathscr{N}_\nu$ de osciladores de frecuencias comprendidas entre ν y $\nu + \Delta\nu$ se halla representado por el *área* de la banda vertical sombreada, ya que la altura de la banda es $\Delta\mathscr{N}_\nu/\Delta\nu$ y su ancho $\Delta\nu$. Esto contrasta con el modelo de Einstein,

en el cual *todos* los osciladores poseen la misma frecuencia. El área total bajo la curva corresponde al número total de osciladores lineales, $3N$.

Los osciladores de cualquier frecuencia ν constituyen un subconjunto de osciladores lineales que poseen todos ellos la *misma* frecuencia, como en el modelo de Einstein. Por tanto, si tenemos en cuenta la ecuación (12-48), la energía interna ΔU_ν del subconjunto, reemplazando $3N$ por $\Delta\mathcal{N}_\nu$, es

$$\Delta U_\nu = \frac{9N}{\nu_m^3} \frac{h\nu^3}{\exp(h\nu/kT) - 1} \Delta\nu. \tag{13-11}$$

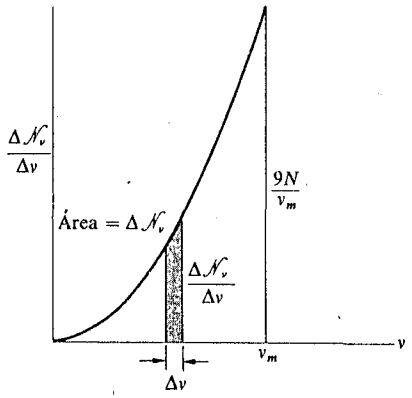


Fig. 13-3 Espectro de frecuencias de Debye.

Omitimos la energía constante del punto cero, ya que no tiene efecto sobre la capacidad calorífica.

Hasta ahora, el punto de vista de esta sección y de la precedente, ha sido considerar los átomos de un cristal como partículas discernibles que cumplen la estadística M-B. Otro enfoque posible es considerar a las propias ondas elásticas como «partículas» de un conjunto. Cada onda puede considerarse también como una partícula llamada *fonón* y describirse el conjunto como un *gas de fonones*. Como las ondas o fonones son indiscernibles y no hay restricción en el número permitido por estado de energía, el conjunto cumple la estadística de Bose-Einstein.

Sin embargo, debemos hacer una modificación en la expresión deducida previamente para la función de distribución en esta estadística. Esto es debido a que el número N de ondas o fonones, en contraste con el número de átomos de un gas en un recinto de volumen determinado no puede con-

siderarse como una de las variables *independientes* que especifican el estado del conjunto. Si el conjunto es un gas, podemos fijar arbitrariamente tanto el volumen V como la temperatura T del recinto y continuar pudiendo introducir cualquier número arbitrario N de moléculas de gas en el recinto. Pero cuando se especifican el volumen y la temperatura de un cristal, éste, por decirlo así, determina el número de ondas diferentes o fonones que son equivalentes a las oscilaciones de sus moléculas. Así, el cristal no puede considerarse como un sistema *abierto*, para el cual N es una variable independiente y el término μdN no aparece en la ecuación (11-22). Esto es equivalente a considerar $\mu = 0$ y, por tanto, $\exp(\mu/kT) = 1$. El número de «partículas» en un macronivel comprendido entre ϵ y $\epsilon + \Delta\epsilon$ es, por tanto,

$$\Delta\mathcal{N} = \frac{\Delta\mathcal{G}}{\exp(\epsilon/kT) - 1}. \tag{13-12}$$

De acuerdo con los principios de la mecánica cuántica, la energía de una onda (o fonón) de frecuencia ν es

$$\epsilon = h\nu,$$

en donde h es la constante de Planck. A diferencia de un oscilador lineal de frecuencia ν que puede tener una cualquiera de las energías $(n_j + \frac{1}{2})h\nu$, con $n_j = 0, 1, 2, \ldots$, etc., una onda de frecuencia ν puede tener *sólo* la energía $h\nu$. Por tanto, si una gran cantidad de energía está asociada a una determinada frecuencia, esto significa simplemente que un gran número de ondas o fonones, todos de la misma energía, están presentes en un conjunto.

Un intervalo de energía comprendido entre ϵ y $\epsilon + \Delta\epsilon$ corresponde, por tanto, a un intervalo de frecuencia comprendido entre ν y $\nu + \Delta\nu$. Así, el número de fonones con frecuencias comprendidas entre ν y $\nu + d\nu$ es

$$\Delta\mathcal{N}_\nu = \frac{\Delta\mathcal{G}_\nu}{\exp(h\nu/kT) - 1}, \tag{13-13}$$

en donde $\Delta\mathcal{G}_\nu$ es el número de estados con frecuencias entre ν y $\nu + d\nu$.

La energía ΔU_ν de las ondas en este intervalo de frecuencia es

$$\Delta U_\nu = h\nu\,\Delta\mathcal{N}_\nu = \frac{h\nu\,\Delta\mathcal{G}_\nu}{\exp(h\nu/kT) - 1}$$

y la comparación con la ecuación (13-11) nos muestra que

$$\Delta\mathcal{G}_\nu = \frac{9N}{\nu_m^3}\nu^2\Delta\nu, \tag{13-14}$$

que coincide con la expresión del número de osciladores *discernibles* en este intervalo de frecuencias. Es decir, el orden de degeneración $\Delta\mathscr{G}_\nu$ de un macronivel es igual al número de osciladores discernibles en el mismo intervalo. La ecuación (13-13) puede, por tanto, escribirse en la forma

$$\Delta\mathscr{N}_\nu = \frac{9N}{\nu_m^3}\frac{\nu^2\,\Delta\nu}{\exp(h\nu/kT) - 1}. \tag{13-15}$$

Así, a primera vista, parece haber discrepancia entre la expresión de $\Delta\mathscr{N}_\nu$ de la ecuación precedente y la correspondiente de la ecuación (13-9). Sin embargo, el símbolo $\Delta\mathscr{N}_\nu$ no representa el mismo concepto en las dos ecuaciones. En la ecuación (13-15), $\Delta\mathscr{N}_\nu$ es el número de ondas indiscernibles (o fonones) de frecuencias comprendidas entre ν y $\nu + \Delta\nu$ en un sistema que sigue la estadística B-E. En cambio, en la ecuación (13-9), $\Delta\mathscr{N}_\nu$ es el número de osciladores discernibles con frecuencias en el mismo intervalo, en un sistema que sigue la estadística M-B.

La energía total U del conjunto se obtiene ahora sumando la expresión de ΔU_ν para todos los valores de ν desde cero hasta ν_m y reemplazando después la suma por una integral:

$$U = \frac{9N}{\nu_m^3}\int_0^{\nu_m}\frac{h\nu^3}{\exp(h\nu/kT) - 1}\,d\nu. \tag{13-16}$$

La *temperatura de Debye* θ_D se define por

$$\theta_D \equiv \frac{h\nu_m}{k} \tag{13-17}$$

y θ_D es proporcional a la frecuencia de corte ν_m. En la tabla 13-1 se dan algunos valores de θ_D.

Por conveniencia, introduciremos las cantidades adimensionales

$$x = \frac{h\nu}{kT}, \qquad x_m = \frac{h\nu_m}{kT} = \frac{\theta_D}{T}.$$

Por tanto,

$$U = 9NkT\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3\int_0^{x_m}\frac{x^3\,dx}{\exp(x) - 1}. \tag{13-18}$$

Esto corresponde a la ecuación (13-1) para la energía U de acuerdo con la teoría de Einstein.

Tabla 13-1 Temperaturas de Debye de algunos materiales.

Sustancia	θ_D(K)
Plomo	88
Talio	96
Mercurio	97
Iodo	106
Cadmio	168
Sodio	172
Bromuro potásico	177
Plata	215
Calcio	226
Silvina (KCl)	230
Cinc	235
Sal gema (NaCl)	281
Cobre	315
Aluminio	398
Hierro	453
Fluorita (CaF_2)	474
Pirita de hierro (FeS_2)	645
Diamante	1860

Consideremos en primer lugar el límite de alta temperatura, para el cual $x = h\nu/kT$ es pequeño. Por tanto, $[\exp(x) - 1] \simeq x$ y la integral se convierte en

$$\int_0^{x_m} x^2\,dx = \frac{x_m^3}{3} = \frac{\theta_D^3}{3T^3}.$$

Por tanto, a temperaturas elevadas

$$U = 3NkT, \qquad c_v = 3R,$$

de acuerdo con la teoría de Einstein y la ley de Dulong y Petit.

A temperaturas intermedias y bajas, el valor de la integral puede expresarse sólo como una serie infinita. El límite superior de la integral, cuando T es muy pequeño, puede tomarse en buena aproximación como infinito en lugar de x_m, ya que el integrando es pequeño para valores de x superiores a x_m. La integral definida es, entonces, igual a $\pi^4/15$ y, por tanto, a bajas temperaturas,

$$U = \frac{3}{5}\pi^4 NkT\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3;$$

derivando,

$$c_v = \frac{12\pi^4}{5} R\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3. \qquad (13\text{–}19)$$

La ecuación (13-19) se conoce como *ley T^3 de Debye*. De acuerdo con esta ley, el calor específico en las proximidades del cero absoluto disminuye con el *cubo* de la temperatura y no *exponencialmente* como en la teoría de Einstein. El decrecimiento es, por tanto, menos rápido y el acuerdo con la experiencia es mucho mejor. Aunque la teoría de Debye está basada en el análisis de las ondas elásticas en un medio continuo, homogéneo e isotrópico, los valores experimentales de los calores específicos de muchos sólidos cristalinos concuerdan bien con la teoría de Debye a temperaturas inferiores a $\theta_D/50$ o cuando $T/\theta_D < 0{,}02$. A medida que crece la temperatura, el calor específico se incrementa de un modo mucho más rápido que lo que predice la teoría. Existe una evidencia experimental reciente de que los materiales amorfos no parecen seguir la ley T^3 de Debye, ni siquiera a temperaturas por debajo de $\theta_D/100$ o cuando $T/\theta_D < 0{,}01$.

La capacidad calorífica a cualquier temperatura puede calcularse evaluando la integral de la ecuación (13-18) que nos da la energía interna en función de T y derivando el resultado respecto a T. Lo mismo que en la teoría de Einstein el resultado es función exclusiva de T/θ_D y, por tanto, un *solo* gráfico representa la variación con la temperatura de c_v para *todas* las sustancias. La curva de la fig. 13-4 es una gráfica de c_v/R en función de T/θ_D y los puntos son valores experimentales para una variedad de sustancias.

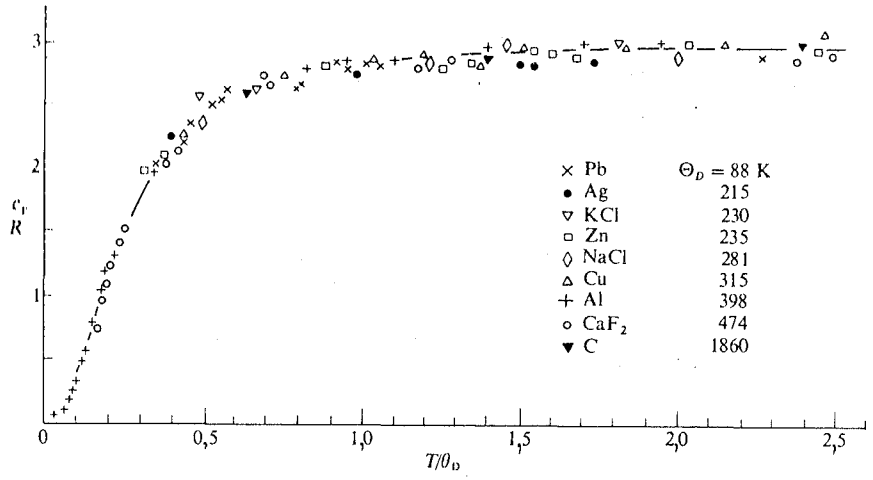


Fig. 13-4 Calores específicos de varios sólidos en función de T/θ_D.

En la fig. 13-4 puede verse a primera vista que cuando T/θ_D es mayor que 1 o cuando la temperatura real excede a la temperatura de Debye, el sistema se comporta «clásicamente» y c_v es casi igual al valor «clásico» o «no cuántico» $3R$. Cuando la temperatura real es menor que la de Debye, los efectos cuánticos se hacen importantes y c_v disminuye hasta cero. Así, para el plomo, con una temperatura de Debye de sólo 88 K, la «temperatura ambiente» es muy superior a la de Debye, mientras que el diamante, con una temperatura de Debye de 1860 K, es un «sólido cuántico» incluso a la temperatura ambiente.

A temperaturas intermedias existe un buen acuerdo entre los valores del calor específico calculado por las teorías de Einstein y de Debye. Este acuerdo es lógico, ya que la teoría de Dulong-Petit es una primera aproximación válida a altas temperaturas. La teoría de Einstein es una segunda aproximación válida para temperaturas elevadas e intermedias. La teoría de Debye es una tercera aproximación que resulta correcta a bajas temperaturas cuando no dominan otros efectos.

13-3 RADIACIÓN DEL CUERPO NEGRO

En la sección 8-7 se expresó la termodinámica de la radiación del cuerpo negro; ahora trataremos los aspectos estadísticos del problema. La energía radiante en un recinto vacío, cuyas paredes están a la temperatura T, es una mezcla de ondas electromagnéticas de todas las frecuencias posibles desde cero hasta infinito y fue precisamente la búsqueda de una explicación teórica de la distribución de energía observada entre estas ondas lo que condujo a Planck a los postulados de la teoría cuántica.

Para aplicar los métodos estadísticos a la energía radiante, consideremos las propias ondas como «partículas» de un conjunto. Cada onda puede considerarse como una partícula llamada *fotón* y el conjunto puede describirse como un *gas de fotones*. Como estos son indiscernibles y no hay limitación en el número por estado de energía, el conjunto sigue la estadística de Bose-Einstein.

El problema es muy semejante al del gas de fonones expuesto en la sección anterior. El número de fotones en el recinto no puede considerarse como variable independiente y la distribución B-E se reduce a la forma más simple,

$$\Delta\mathscr{N}_v = \frac{\Delta\mathscr{G}_v}{\exp(h\nu/kT) - 1}.$$

Existe, sin embargo, una diferencia en la expresión del orden de degeneración $\Delta\mathscr{G}_v$. Como vimos en la sección anterior, la degeneración de un macro-

nivel en un conjunto de ondas (o fotones) es igual al número posible $\Delta\mathscr{G}_\nu$ de ondas estacionarias que existen en el intervalo de frecuencias de ν a $\nu + \Delta\nu$. Volvamos a la ecuación (13-5),

$$\mathscr{G} = \frac{4\pi}{3}\frac{V}{c^3}\nu^3,$$

en donde $\mathscr{G}$ es el número de ondas estacionarias con frecuencias que llegan hasta ν inclusive. Las ondas electromagnéticas son puramente transversales y pueden existir en *dos* series, polarizadas en planos perpendiculares entre sí, propagándose ambas con la velocidad de la luz c. Además, como el espacio vacío no posee estructura, no existe límite superior a la frecuencia máxima posible. Por tanto, interpretando $\mathscr{G}$ como el número total de estados de energía posibles de todas las frecuencias hasta ν inclusive, resulta

$$\mathscr{G} = \frac{8\pi}{3}\frac{V}{c^3}\nu^3.$$

La degeneración $\Delta\mathscr{G}_\nu$ es, por tanto,

$$\Delta\mathscr{G}_\nu = \frac{8\pi V}{c^3}\nu^2\,\Delta\nu,$$

y el número de ondas (o fotones) con frecuencias comprendidas entre ν y $\nu + \Delta\nu$ es

$$\Delta\mathscr{N}_\nu = \frac{8\pi V}{c^3}\frac{\nu^2}{\exp(h\nu/kT) - 1}\Delta\nu. \tag{13-20}$$

La energía de cada onda es $h\nu$ y dividiendo por el volumen V, resulta para la energía por unidad de volumen, en el intervalo de frecuencias de ν a $\nu + \Delta\nu$,

$$\Delta\mathbf{u}_\nu = \frac{8\pi h}{c^3}\frac{\nu^3}{\exp(h\nu/kT) - 1}\Delta\nu. \tag{13-21}$$

en donde $\Delta\mathbf{u}_\nu$ se llama también *densidad de energía espectral*. Esta ecuación tiene la misma *forma* que la ley experimental (ley de Planck) expuesta en la sección 8-7 y ahora vemos que las constantes experimentales c_1 y c_2 de la ecuación (8-50) están relacionadas con las constantes fundamentales h, c y k, por las ecuaciones

$$c_1 = \frac{8\pi h}{c^3}, \qquad c_2 = \frac{h}{k}. \tag{13-22}$$

Cuando se introducen los valores numéricos de h, c y k en estas ecuaciones los valores calculados de c_1 y c_2 concuerdan exactamente con sus valores experimentales, dentro de los límites del error experimental.

A una temperatura determinada T y a altas frecuencias, para las cuales $h\nu \gg kT$, el término exponencial es grande; despreciando el 1, resulta

$$\Delta\mathbf{u}_\nu \simeq \frac{8\pi h}{c^3}\nu^3 \exp(-h\nu/kT)\,\Delta\nu. \tag{13-23}$$

Una ecuación de esta forma fue deducida por Wien* antes del advenimiento de la teoría cuántica y se conoce con el nombre de *ley de Wien*. Está de acuerdo con la experiencia a altas frecuencias, pero la concordancia es mala a bajas frecuencias.

Por otra parte, a bajas frecuencias, para las cuales $h\nu \ll kT$, [exp $(h\nu/kT) - 1$] es muy próxima a $h\nu/kT$ y

$$\Delta\mathbf{u}_\nu \simeq \frac{8\pi kT}{c^3}\nu^2\,\Delta\nu. \tag{13-24}$$

Esta ecuación ha sido deducida por Rayleigh† y Jeans‡ , también con anterioridad a la teoría cuántica, y resulta estar de acuerdo con la experiencia a frecuencias bajas y falla a frecuencias altas. El hecho de que no sea correcta de un modo general, puede apreciarse si se tiene en cuenta que cuando la frecuencia es muy elevada, la densidad de energía prevista se aproxima a infinito. (Este resultado se denominó «la catástrofe del ultravioleta».)

Es interesante observar que el primer enfoque de Planck al problema fue puramente empírico. Planck buscaba una ecuación cuya forma matemática permitiese pasar a la ecuación de Wien cuando $h\nu/kT$ fuese grande y a la ecuación de Rayleigh-Jeans cuando $h\nu/kT$ fuese pequeño. Así encontró que la ecuación (13-21) tenía esta propiedad y su búsqueda de una explicación teórica de la ecuación condujo al desarrollo de la teoría cuántica.

La fig. 13-5 muestra las gráficas de la cantidad adimensional $\dfrac{\Delta\mathbf{u}_\nu}{\Delta\nu}\left(\dfrac{c^3h^2}{8\pi k^3T^3}\right)$, representada como función del cociente adimensional $h\nu/kT$. La curva de trazo continuo representa la ley de Planck y las de trazos corresponden, respectivamente, a la ley de Rayleigh-Jeans, aplicable cuando $h\nu \ll kT$, y a la ley de Wien, aplicable cuando $h\nu \gg kT$.

---

* Wilhelm Wien, físico alemán (1864-1928).
† John W. Strutt, Lord Rayleigh, físico inglés (1842-1919).
‡ Sir James H. Jeans, matemático inglés (1877-1946).

La densidad total de energía $\mathbf{u}_\nu$, incluyendo todas las frecuencias, puede encontrarse ahora sumando $\Delta\mathbf{u}_\nu$ para todos los valores de ν desde cero a infinito, ya que no hay límite al valor máximo de ν. Reemplazando la suma por una integral, resulta

$$\mathbf{u}_\nu = \frac{8\pi h}{c^3}\int_0^\infty \frac{\nu^3}{\exp(h\nu/kT) - 1}\,d\nu;$$

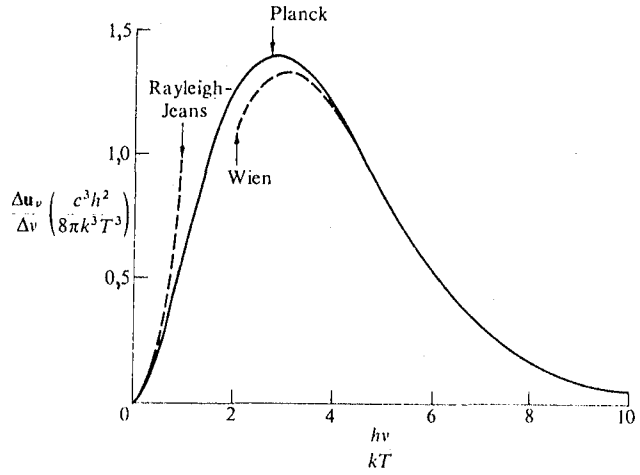


Fig. 13-5 Gráficos de las leyes de Planck, Wien y Rayleigh-Jeans.

si definimos una variable adimensional $x = h\nu/kT$,

$$\mathbf{u}_\nu = \frac{8\pi k^4}{c^3h^3}\,T^4\int_0^\infty \frac{x^3\,dx}{\exp(x) - 1}.$$

El valor de la integral definida es $\pi^4/15$, de modo que

$$\mathbf{u}_\nu = \frac{8\pi^5k^4}{15c^3h^3}\,T^4 = \sigma T^4, \qquad (13\text{–}25)$$

en la cual,

$$\sigma = \frac{8\pi^5k^4}{15c^3h^3}. \qquad (13\text{–}26)$$

La ecuación (13-25) es la misma que la *ley de Stefan* [ecuación (8-54)] y cuando los valores de k, c y h se introducen en la ecuación (13-26), los valores calculados y experimentales de σ concuerdan exactamente, dentro de los límites del error experimental.

De este modo, la teoría cuántica y los métodos estadísticos proporcionan una base teórica a la ecuación que expresa la ley de Planck y relacionan las constantes experimentales c_1, c_2 y σ con las constantes fundamentales h, c y k. Las expresiones de la energía interna, la entropía y las funciones de Helmholtz y Gibbs de la energía radiante del cuerpo negro se dedujeron en la sección 8-7 de los principios termodinámicos y no necesitan repetirse aquí. Debe recordarse la función de Gibbs $G = 0$, que podía también haberse tomado como justificante para hacer $\mu = 0$ en la función de distribución B-E.

13-4 PARAMAGNETISMO

Consideremos ahora la estadística de un cristal paramagnético. Las propiedades de estos cristales son de especial interés en la región de temperaturas extremadamente bajas, en las proximidades del cero absoluto. Verificaremos cierto número de hipótesis simplificadoras, pero el procedimiento es el mismo que en casos más complicados.

Un cristal paramagnético típico es el sulfato de potasio y cromo, $Cr_2(SO_4)_3 \cdot K_2SO_4 \cdot 24H_2O$. Sus propiedades paramagnéticas son debidas solamente a los átomos de cromo, presentes en el cristal en forma de iones, Cr^{+++}. Cada electrón en un átomo posee no sólo una carga eléctrica, sino también un momento magnético μ_B de 1 magnetón de Bohr*, igual (en unidades MKS) a $9{,}27 \times 10^{-24}$ A m^2, como si el electrón fuera una pequeña esfera de carga eléctrica que girase alrededor de un eje. En la mayoría de los átomos, el momento magnético *resultante* del electrón es cero, pero el ion cromo Cr^{+++} posee tres espines electrónicos no compensados y un momento magnético de $3\mu_B$.

Por cada ion cromo existen 2 átomos de azufre, 1 átomo de potasio, 20 átomos de oxígeno y 24 átomos de hidrógeno, lo que hace un total de 47 partículas que no son magnéticas. Los iones magnéticos se encuentran, por tanto, tan ampliamente separados que existe entre ellos sólo una pequeña interacción magnética.

En la sección 8-8 se vio que las propiedades termodinámicas de un cristal paramagnético podían calcularse a partir del conocimiento de la magnitud $F^* = E - TS$. Por métodos estadísticos puede deducirse la expresión de F^* en función de la temperatura T y de los parámetros que determinan los ni-

* Niels H. D. Bohr, físico danés (1885-1962).

veles de energía de los átomos del cristal. Como los átomos pueden reconocerse de acuerdo con las posiciones que ocupan en la red del cristal, el sistema cumple la estadística M-B y, como de costumbre, la primera etapa consiste en determinar la función de partición Z definida por

$$Z = \sum_j \Delta\, \mathcal{G}_j \exp -\frac{\epsilon_j}{kT}.$$

A causa de su movimiento oscilatorio, las moléculas poseen la misma serie de niveles de energía de vibración que cualquier sólido y la energía total de vibración constituye la energía interna U_{vib}. Además, la pequeña interacción entre los iones magnéticos y sus interacciones con el campo eléctrico establecido por el resto de la red, dan lugar a una energía interna adicional (de los iones únicamente) que llamaremos U_{int}. Finalmente, si existe un campo magnético en el cristal creado por una fuente externa, los iones poseen una energía potencial magnética que, como la energía potencial gravitatoria de las partículas en un campo gravitatorio, es una propiedad conjunta de los iones y de la fuente del campo y no puede considerarse como energía *interna.* La energía potencial magnética total es E_{p}.

Los niveles de energía de vibración, los niveles asociados a las interacciones internas eléctricas y magnéticas y los niveles de energía potencial, son todos independientes. La función de partición Z, como ocurre en el caso de un gas en un campo gravitatorio, puede expresarse como el producto de las funciones de partición independientes que llamaremos Z_{vib}, Z_{int} y $Z_{\mathcal{H}}$. Así pues,

$$Z = Z_{\text{vib}} Z_{\text{int}} Z_{\mathcal{H}}.$$

Los iones magnéticos constituyen un *subconjunto,* caracterizado únicamente por las funciones de partición Z_{int} y $Z_{\mathcal{H}}$ y pueden considerarse independientemente del resto de la red que actuaría como un recipiente del subconjunto. Aunque la energía U_{int} y la función de partición Z_{int} juegan importantes papeles en la teoría completa, prescindiremos de ellas y consideraremos que la energía total del subconjunto es su energía potencial E_{p} solamente. Consideraremos, pues, sólo la función de partición $Z_{\mathcal{H}}$.

Como se indica en el apéndice E, la energía potencial de un ion en un campo magnético de intensidad $\mathcal{H}$ es $-\mu\mathcal{H}$ cos θ, en donde μ es el momento magnético del ion y θ el ángulo comprendido entre su momento magnético (vectorial) y la dirección del campo. Por simplicidad consideremos sólo un subconjunto de iones de momento magnético igual a 1 magnetón de Bohr, μ_{B}. Los principios de la mecánica cuántica restringen los valores posibles de θ a cero o 180° para tales iones, de modo que el momento magnético es paralelo o antiparalelo al campo. (Se permiten otros ángulos si el momento magnético es mayor que μ_{B}.) Los valores correspondientes de cos θ son, entonces, $+1$ y -1, y los posibles niveles de energía $-\mu_{\text{B}}\mathcal{H}$ y $+\mu_{\text{B}}\mathcal{H}$. Los niveles de energía son no degenerados; existe un solo estado en cada nivel, pero no hay restricción en el número de iones por estado. La función de partición $Z_{\mathcal{H}}$, por tanto, se reduce a la suma de dos términos:

$$Z_{\mathcal{H}} = \exp\left(\frac{\mu_{\text{B}}\mathcal{H}}{kT}\right) + \exp\left(\frac{-\mu_{\text{B}}\mathcal{H}}{kT}\right) = 2\cosh\frac{\mu_{\text{B}}\mathcal{H}}{kT}, \qquad (13\text{–}27)$$

pues, por definición, el coseno hiperbólico se expresa por

$$\cosh x = \tfrac{1}{2}[\exp(x) + \exp(-x)].$$

Sean $N_{\uparrow}$ y $N_{\downarrow}$, respectivamente, el número de iones cuyos momentos están alineados paralela y antiparalelamente al campo $\mathcal{H}$. Las energías correspondientes son $\epsilon_{\uparrow} = -\mu_{\text{B}}\mathcal{H}$ y $\epsilon_{\downarrow} = \mu_{\text{B}}\mathcal{H}$. Los números de ocupación medios en las dos direcciones son, pues,

$$\bar{N}_{\uparrow} = \frac{N}{Z}\exp\frac{-\epsilon_{\uparrow}}{kT}, \qquad \bar{N}_{\downarrow} = \frac{N}{Z}\exp\frac{\epsilon_{\downarrow}}{kT}.$$

El exceso de iones en el alineamiento paralelo sobre el correspondiente antiparalelo es

$$\bar{N}_{\uparrow} - \bar{N}_{\downarrow} = \frac{N}{Z}\left[\exp\left(-\frac{\epsilon_{\uparrow}}{kT}\right) - \exp\left(\frac{\epsilon_{\downarrow}}{kT}\right)\right] = \frac{N}{Z}2\,\text{senh}\frac{\mu_B\mathcal{H}}{kT},$$

que se reduce a

$$\bar{N}_{\uparrow} - \bar{N}_{\downarrow} = N\tanh\frac{\mu_{\text{B}}\mathcal{H}}{kT}. \qquad (13\text{–}28)$$

El momento magnético neto M del cristal es igual al producto del momento magnético μ_{B} de cada ion por el número en exceso de iones alineados paralelamente al campo. Por tanto,

$$M = (\bar{N}_{\uparrow} - \bar{N}_{\downarrow})\mu_{\text{B}} = N\mu_{\text{B}}\tanh\frac{\mu_{\text{B}}\mathcal{H}}{kT}. \qquad (13\text{–}29)$$

Esta es la *ecuación magnética de estado* del cristal que expresa el momento magnético M en función de $\mathcal{H}$ y T. Obsérvese que M depende sólo de la relación $\mathcal{H}/T$.

La ecuación de estado puede deducirse también del modo siguiente. La función F^* es

$$F^* = -NkT \ln Z = -NkT \ln \left[2 \cosh \frac{\mu_B \mathcal{H}}{kT}\right]. \qquad (13\text{–}30)$$

El momento magnético M, que en este caso corresponde a la variable extensiva X, es

$$M = -\left(\frac{\partial F^*}{\partial \mathcal{H}}\right)_T = N\mu_B \tanh \frac{\mu_B \mathcal{H}}{kT}. \qquad (13\text{–}31)$$

En campos intensos y a bajas temperaturas, en cuyo caso $\mu_B \mathcal{H} \gg kT$, tanh $(\mu_B \mathcal{H}/kT)$ se aproxima a la unidad y el momento magnético tiende al valor

$$M = N\mu_B, \qquad (13\text{–}32)$$

que es simplemente el *momento de saturación magnética* M_{sat}, que resultaría si todos los imanes iónicos fueran paralelos al campo.

En el otro extremo de campos débiles y altas temperaturas, $\mu_B \mathcal{H} \ll kT$, tanh $(\mu_B \mathcal{H}/kT)$ tiende a $\mu_B \mathcal{H}/kT$ y la ecuación (13-31) se convierte en

$$M = \left(\frac{N\mu_B^2}{k}\right)\frac{\mathcal{H}}{T}. \qquad (13\text{–}33)$$

Pero esto es justamente la *ley de Curie* observada experimentalmente, que establece que en campos débiles y altas temperaturas el momento magnético es directamente proporcional a $(\mathcal{H}/T)$ o sea,

$$M = C_C \frac{\mathcal{H}}{T}, \qquad (13\text{–}34)$$

en donde C_C es la constante de Curie. Por tanto, los métodos estadísticos no sólo conducen a la ley de Curie, sino que proporcionan también un valor teórico de la constante de Curie, a saber,

$$C_C = \frac{N\mu_B^2}{k}. \qquad (13\text{–}35)$$

Los investigadores en el campo del paramagnetismo suelen utilizar unidades cgs. La unidad de intensidad magnética es 1 oersted* [(1 Oe que equivale a 10^{-4} A m^2]. El magnetón de Bohr es

$$\mu_B = 0{,}927 \times 10^{-20} \text{ erg Oe}^{-1}$$

y la constante de Boltzmann,

$$k = 1{,}38 \times 10^{-16} \text{ erg K}^{-1}.$$

Si el número de partículas es el número de Avogadro N_A, igual a $6{,}02 \times 10^{23}$, la constante de Curie, según la ecuación (13-33), es

$$C_C = \frac{N_A \mu_B^2}{k} = 0{,}376 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$$

La teoría completa nos lleva al resultado de que para los iones de cromo Cr^{+++}, de momento magnético $3\mu_B$, el valor de C_C es 5 veces superior o sea,

$$C_C = 5 \times 0{,}376 = 1{,}88 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$$

El valor experimental medido es

$$C_C = 1{,}84 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$$

que concuerda bien con las predicciones de la teoría cuántica.

La relación M/M_{sat} es

$$\frac{M}{M_{sat}} = \tanh \frac{\mu_B \mathcal{H}}{kT}. \qquad (13\text{–}36)$$

La fig. 13-6 es una gráfica de la *curva de magnetización* del sistema, en la cual la relación M/M_{sat} se representa en función de $\mu_B \mathcal{H}/kT$. La curva de magnetización representa la posición de equilibrio del sistema entre el *efecto de ordenamiento* del campo externo $\mathcal{H}$ que tiende a alinear todos los imanes iónicos en la dirección del campo y el efecto de *desordenamiento* de agitación térmica que crece con la temperatura. En campos débiles, los valores de los dos niveles de energía son casi iguales, ambos poseen prácticamente la misma población y el momento magnético *resultante* es muy pequeño. En campos intensos, la diferencia entre los niveles de energía es grande, predomina el efecto de ordenamiento y casi todos los imanes se alinean en el nivel de energía inferior, en donde tienen la misma dirección que $\mathcal{H}$.

---

* Hans C. Oersted, físico danés (1777-1851).

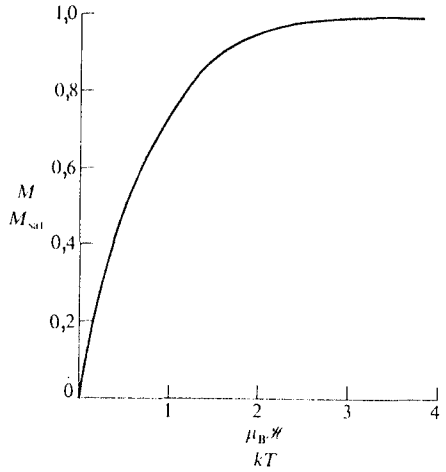


Fig. 13-6 Curva de magnetización de un cristal paramagnético.

En la fig. 13-6 puede verse que la saturación prevista por la teoría cuántica se alcanza aproximadamente cuando $\mu_B \mathcal{H}/kT = 3$ o sea, cuando

$$\frac{\mathcal{H}}{T} = \frac{3k}{\mu_B} = 45 \text{ kOe K}^{-1}.$$

Por tanto, si $T = 300$ K, se requiere para la saturación un campo de $13{,}5 \times 10^6$ Oe. Por otra parte, si la temperatura es tan baja como 1 K, un campo de $4{,}5 \times 10^4$ Oe produciría la saturación y a una temperatura de 0,1 K se requeriría sólo un campo de $4{,}5 \times 10^3$ Oe. (Los electroimanes superconductores modernos pueden producir intensidades magnéticas hasta de $1{,}5 \times 10^5$ Oe.)

Calculemos ahora las otras propiedades termodinámicas del sistema. La energía total E, que en este caso es la energía potencial E_p, es

$$E = E_p = NkT^2\left(\frac{\partial \ln Z_{\mathcal{H}}}{\partial T}\right)_{\mathcal{H}}$$
$$= -Nk\left(\frac{\mu_B \mathcal{H}}{k}\right)\tanh\frac{\mu_B \mathcal{H}}{kT}. \qquad (13\text{–}37)$$

La comparación con la ecuación (13-29) nos dice que la energía potencial es

$$E_p = -\mathcal{H}M. \qquad (13\text{–}38)$$

La energía potencial es negativa a causa de nuestra elección del nivel de referencia, es decir, la energía potencial de un dipolo magnético la hacemos igual a cero cuando el dipolo está en ángulo recto con el campo.

La capacidad calorífica a $\mathcal{H}$ constante es

$$C_{\mathcal{H}} = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{\mathcal{H}}$$
$$= Nk\left(\frac{\mu_B \mathcal{H}}{kT}\right)^2 \operatorname{sech}^2\frac{\mu_B \mathcal{H}}{kT}. \qquad (13\text{–}39)$$

La fig. 13-7 nos muestra las gráficas de E_p y $C_{\mathcal{H}}$ (ambas divididas por Nk) en función de $kT/\mu_B \mathcal{H}$. Las curvas difieren de las correspondientes a la energía interna y capacidad calorífica de un conjunto de osciladores armónicos porque existen sólo dos niveles de energía permitidos y la energía del subconjunto no puede crecer indefinidamente a medida que aumenta la temperatura.

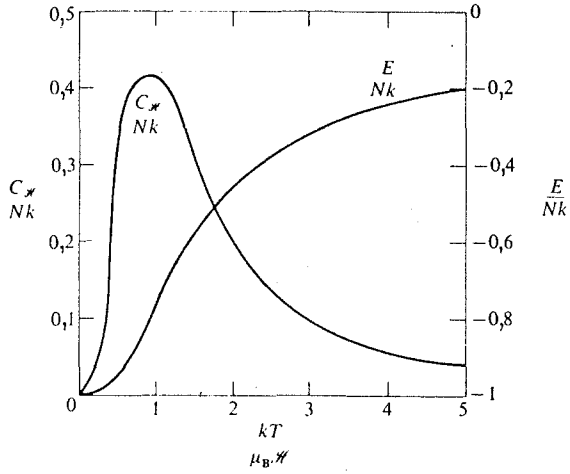


Fig. 13-7 Energía potencial específica y calor específico a intensidad magnética constante, divididas ambas magnitudes por Nk, para un cristal paramagnético en función de $kT/\mu_B H$.

Comparemos la capacidad calorífica $C_{\mathcal{H}}$ del subconjunto de iones magnéticos con la capacidad calorífica C_V del cristal entero. Sean $T = 1$ K y $\mathcal{H} = 10^4$ Oe.

Por tanto,

$$\frac{kT}{\mu_B \mathcal{H}} \simeq 1{,}5, \qquad \operatorname{sech}^2 \frac{\mu_B \mathcal{H}}{kT} \simeq 0{,}81$$

y según la ecuación (13-39),

$$C_{\mathcal{H}} \simeq Nk(1{,}5)^{-2} \times 0{,}81 \simeq 0{,}36\, Nk.$$

Suponiendo que existen 50 partículas no magnéticas por cada ion magnético y tomando la temperatura de Debye de 300 K como valor típico, resulta, según la ley T^3 de Debye,

$$C_V \simeq Nk(50) \times \frac{12\pi^4}{5}\left(\frac{1}{300}\right)^3,$$
$$\simeq 0{,}5 \times 10^{-5}\, Nk.$$

A esta temperatura, pues, la capacidad calorífica de los iones magnéticos es aproximadamente 100 000 veces mayor que la capacidad calorífica de vibración de la red cristalina. Para orientar los imanes iónicos se requiere mucha más energía que para incrementar la energía de vibración de las moléculas de la red. Esta energía de orientación es la que permite el enfriamiento de la red durante el proceso de desmagnetización adiabática descrito en la sección 8-8.

La entropía del subconjunto puede calcularse ahora a partir de la ecuación $F^* = E - TS$. Según las ecuaciones (13-30) y (13-37) tenemos

$$S = \frac{E - F^*}{T} = Nk\left[\ln\left(2\cosh\frac{\mu_B \mathcal{H}}{kT}\right) - \frac{\mu_B \mathcal{H}}{kT}\tanh\frac{\mu_B \mathcal{H}}{kT}\right]. \qquad (13\text{–}40)$$

La fig. 13-8 es una gráfica de S/Nk, en función de $kT/\mu_B \mathcal{H}$. A un valor determinado de $\mathcal{H}$, S se aproxima a cero cuando T tiende a cero. A esta temperatura todos los dipolos se encuentran en su estado de energía más bajo; sólo hay un microestado posible y $S = k \ln \Omega = k \ln 1 = 0$. En el otro límite, cuando $kT \gg \mu_B \mathcal{H}$,

$$\cosh(\mu_B \mathcal{H}/kT) \to 1,\ (\mu_B \mathcal{H}/kT) \to 0,\ \tanh(\mu_B \mathcal{H}/kT) \to 1$$

y $S \to Nk \ln 2$. La entropía es también función exclusiva de $(\mathcal{H}/T)$. En una desmagnetización adiabática reversible, S y, por tanto, $(\mathcal{H}/T)$, permanecen constantes. Así, cuando $\mathcal{H}$ disminuye, T debe también decrecer de acuerdo con el resultado termodinámico.

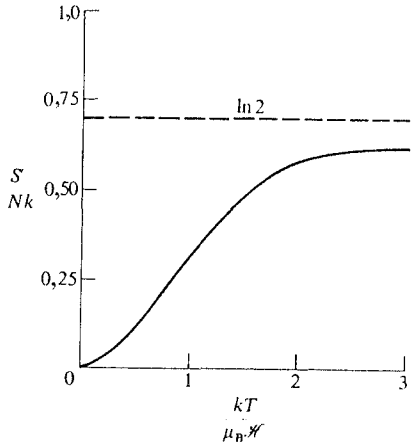


Fig. 13-8 Entropía de un cristal paramagnético.

13-5 TEMPERATURAS NEGATIVAS

Consideremos de nuevo un sistema con dos posibles niveles de energía magnéticos, en los cuales el momento magnético μ_B de una partícula puede ser paralelo o antiparalelo a una intensidad magnética $\mathcal{H}$. La energía del nivel inferior, en el cual μ_B es paralelo a $\mathcal{H}$, es $\epsilon_1 = -\mu_B \mathcal{H}$ y la del nivel superior, en el cual μ_B se opone a $\mathcal{H}$, es $\epsilon_2 = +\mu_B \mathcal{H}$. En el estado de equilibrio a una temperatura T, los números de ocupación medios de los niveles son

$$\bar{N}_1 = \frac{N}{Z}\exp\left(\frac{-\epsilon_1}{kT}\right),$$

$$\bar{N}_2 = \frac{N}{Z}\exp\left(\frac{-\epsilon_2}{kT}\right).$$

La relación $\bar{N}_1/\bar{N}_2$ es

$$\frac{\bar{N}_1}{\bar{N}_2} = \exp\left(\frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{kT}\right)$$

o sea,

$$T = \frac{1}{k}\left[\frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{\ln \bar{N}_1 - \ln \bar{N}_2}\right], \qquad (13\text{–}41)$$

que podemos considerar como la ecuación que *define* T en función de ϵ_1, ϵ_2, $\bar{N}_1$ y $\bar{N}_2$. Si $\epsilon_2 > \epsilon_1$ y $\bar{N}_1 > \bar{N}_2$, el segundo miembro de la ecuación es positivo y T es positivo. El caso puede representarse gráficamente como en la fig. 13-9(a), en la cual las longitudes de las líneas de trazo grueso corresponden a los números de ocupación medios $\bar{N}_1$ y $\bar{N}_2$.

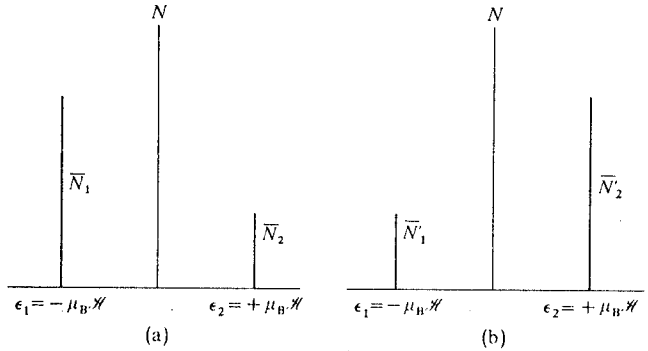


Fig. 13-9 (a) En el estado de equilibrio estable el número de ocupación $\bar{N}_1$ del nivel de menor energía es mayor que el número de ocupación $\bar{N}_2$ del nivel de mayor energía. (b) Inversión de la población inmediatamente después de haber invertido la intensidad magnética $\mathcal{H}$.

Supongamos ahora que la dirección de la intensidad magnética se invierte súbitamente. Los momentos magnéticos que eran paralelos al campo original y en el estado de menor energía ϵ_1 están opuestos al nuevo campo y se encuentran ahora en el estado de mayor energía, mientras que aquellos que eran opuestos al campo original y en el estado de mayor energía ϵ_2 son ahora paralelos al nuevo campo y se encuentran en el estado de menor energía. Eventualmente, los momentos correspondientes al estado de mayor energía cambiarán súbitamente al nuevo estado de menor energía, pero inmediatamente después que el campo se ha invertido y antes de que tengan lugar cambios en los números de ocupación la situación será la representada en la fig. 13-9(b). El número de ocupación medio $\bar{N}'_2$ del nuevo estado superior es el mismo que el número $\bar{N}_1$ en el estado original inferior y el número de ocupación $\bar{N}'_1$ del nuevo estado inferior es el mismo que el número $\bar{N}_2$ del estado original superior. Se dice que se ha producido una *inversión de población*. Por tanto, si consideramos que la temperatura del sistema está *definida* por la ecuación (13-41) y que T' es la temperatura correspondiente a la fig. 13-9(b),

$$T' = \frac{1}{k}\left[\frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{\ln N'_1 - \ln N'_2}\right]. \qquad (13\text{–}42)$$

Como $\bar{N}'_2$ es mayor que $\bar{N}'_1$, el denominador del segundo miembro de la ecuación es negativo y T' es *negativa*.

Las temperaturas negativas pueden considerarse desde otro punto de vista. A una temperatura $T = 0$, todos los imanes se encuentran en sus estados inferiores de energía. Cuando crece la temperatura, crece también el número de imanes hacia el estado de mayor energía y cuando $T = +\infty$, ambos estados están igualmente poblados. Por tanto, podría decirse que si el número en el estado superior es aún *más grande* que en el estado inferior, como ocurre en la inversión de población, la temperatura debe ser *más caliente* que una temperatura infinita. Así, tenemos el resultado paradójico de que un sistema a temperatura negativa se encuentra incluso más caliente que a temperatura infinita.

En las sustancias paramagnéticas, las interacciones entre los imanes iónicos y la red son tan grandes que la sustancia no puede existir en un estado de inversión de población durante un tiempo apreciable. Sin embargo, Pound, Purcell y Ramsey hallaron en 1951 que los momentos magnéticos *nucleares* de los átomos de litio en el LiF experimentan interacciones tan lentas con la red que se requiere un intervalo de tiempo de varios minutos para alcanzar el equilibrio con la misma, lo cual es un tiempo suficientemente largo para permitir la realización de experimentos que muestren la existencia real de una inversión de población.

13-6 GAS DE ELECTRONES

El ejemplo más importante de conjunto que cumple la estadística de Fermi-Dirac es el de los electrones libres en un conductor metálico. Supongamos que cada átomo de la red cristalina cede un número (entero) de sus electrones externos de valencia y que estos electrones pueden moverse libremente a través del metal. Naturalmente, existe un campo eléctrico dentro del metal debido a los iones positivos, el cual varía considerablemente de un punto a otro. Sin embargo, por término medio, el efecto de este campo se anula, excepto en la superficie del metal en la que existe un campo localizado intenso (*barrera de potencial*) que rechaza y devuelve el electrón hacia el metal cuando trata de escapar de la superficie. Los electrones libres están, por tanto, confinados al interior del metal, del mismo modo que las moléculas de un gas lo están en el interior de un recipiente. Podemos hablar de los electrones como de un *gas electrónico*.

Los órdenes de degeneración de los niveles de energía son los mismos que los de las partículas libres en una caja, con una excepción. Existen dos tipos de electrones en un metal, idénticos, pero con espines directamente opuestos. El principio de exclusión de Pauli, en lugar de afirmar que no

existe más de una partícula por estado, ahora permite *dos* electrones por estado, siempre que tengan espines opuestos. Esto equivale a duplicar el número de estados en un macronivel o el orden de degeneración $\Delta\mathscr{G}$ del macronivel, permitiendo sólo *un* electrón por estado. Por tanto, en lugar de la ecuación (12-17), tenemos

$$\Delta\mathscr{G}_v = \frac{8\pi m^3 V}{h^3} v^2 \Delta v.$$

Es más útil expresar el orden de degeneración en función de la energía cinética $\epsilon = \frac{1}{2}mv^2$. Por tanto, como

$$v^2 = \frac{2\epsilon}{m}, \qquad v = \left(\frac{2}{m}\right)^{1/2} \epsilon^{1/2}, \qquad \Delta v = \frac{1}{2}\left(\frac{2}{m}\right)^{1/2} \epsilon^{-1/2} \Delta\epsilon,$$

resulta que

$$\Delta\mathscr{G}_\epsilon = 4\pi V \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} \epsilon^{1/2} \Delta\epsilon. \tag{13-43}$$

Si por brevedad hacemos

$$A \equiv 4\pi V \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2}, \tag{13-44}$$

resulta

$$\Delta\mathscr{G}_\epsilon = A\epsilon^{1/2} \Delta\epsilon. \tag{13-45}$$

La degeneración, pues, crece con la raíz cuadrada de la energía. Según la función de distribución F-D, ecuación (11-40), el número medio $\Delta\mathscr{N}$ de electrones en un macronivel es

$$\Delta\mathscr{N} = \frac{\Delta\mathscr{G}_\epsilon}{\exp\left[(\epsilon - \mu)/kT\right] + 1} = A \frac{\epsilon^{1/2}}{\exp\left[(\epsilon - \mu)/kT\right] + 1} \Delta\epsilon. \tag{13-46}$$

El potencial químico μ puede calcularse a partir del requisito de que $\sum \Delta\mathscr{N} = N$, en donde N es el número total de electrones. Reemplazando la suma por una integral, resulta

$$N = A\int_0^\infty \frac{\epsilon^{1/2}}{\exp\left[(\epsilon - \mu)/kT\right] + 1} d\epsilon.$$

La integral no puede evaluarse en forma finita y el resultado sólo puede expresarse como una serie infinita. El resultado, obtenido por vez primera por Sommerfeld*, es

$$\mu = \epsilon_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12}\left(\frac{kT}{\epsilon_F}\right)^2 + \frac{\pi^4}{80}\left(\frac{kT}{\epsilon_F}\right)^4 + \cdots\right]. \tag{13-47}$$

La magnitud ϵ_F es constante para un metal determinado y se denomina *energía de Fermi.* Como veremos, ϵ_F es función del número de electrones por unidad de volumen, N/V, de modo que la ecuación anterior expresa μ en función de T y N/V. Cuando $T = 0$, $\mu^0 = \epsilon_F$. La función de distribución para $T = 0$ es, entonces,

$$\Delta\mathscr{N}^0 = \frac{\Delta\mathscr{G}_\epsilon}{\exp\left[(\epsilon - \epsilon_F)/kT\right] + 1}. \tag{13-48}$$

El significado de la energía de Fermi ϵ_F puede verse del modo siguiente. En todos los niveles para los cuales $\epsilon < \epsilon_F$, la diferencia $(\epsilon - \epsilon_F)$ es una magnitud negativa y para $T = 0$,

$$\frac{\epsilon - \epsilon_F}{kT} = -\infty.$$

El término exponencial de la ecuación (13-48) es, por tanto, cero y a todos los niveles en los cuales $\epsilon < \epsilon_F$,

$$\Delta\mathscr{N}^0 = \Delta\mathscr{G}_\epsilon = A\epsilon^{1/2} \Delta\epsilon. \tag{13-49}$$

Es decir, el número medio de electrones en un macronivel es igual al número de estados en dicho nivel y todos los niveles con energías inferiores a ϵ_F están completos con su cupo de un electrón en cada estado.

En todos los niveles a los cuales $\epsilon > \epsilon_F$, el término $(\epsilon - \epsilon_F)$ es positivo. Por tanto, para $T = 0$ el término exponencial es igual a $+\infty$ y $\Delta\mathscr{N}^0 = 0$. Así, no hay electrones en estos niveles y la energía de Fermi ϵ_F es *la máxima energía de un electrón en el cero absoluto.* El nivel correspondiente se denomina *nivel de Fermi.*

La curva continua de la fig. 13-10 representa el número de electrones por unidad de intervalo de energía, $\Delta\mathscr{N}^0/\Delta\epsilon = A\epsilon^{1/2}$, para $T = 0$. La curva se extiende de $\epsilon = 0$ a $\epsilon = \epsilon_F$ y es cero para todas las energías superiores a ϵ_F.

---

* Arnold J. W. Sommerfeld, físico alemán (1868-1951).

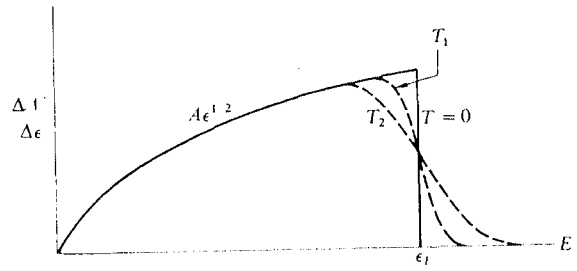


Fig. 13-10 Gráficas de la función de distribución de los electrones libres en un metal a $T = 0$ y a dos temperaturas más elevadas T_1 y T_2.

Puede obtenerse ahora una expresión para la energía de Fermi partiendo de la condición $\sum \Delta\mathcal{N}^0 = N$. Reemplazando la suma por una integral, introduciendo la función de distribución para $T = 0$ e integrando para todos los niveles desde cero a ϵ_F, tenemos

$$N = A\int_0^{\epsilon_F} \epsilon^{1/2}\, d\epsilon = \frac{2}{3} A\epsilon_F^{3/2}$$

o, después de introducir la expresión de A,

$$\epsilon_F = \frac{h^2}{8m}\left(\frac{3N}{\pi V}\right)^{2/3}. \tag{13-50}$$

Así, como establecimos anteriomente, ϵ_F es función del número de electrones por unidad de volumen, N/V, pero independiente de T.

Como ejemplo numérico, sea plata el metal y puesto que la plata es monovalente, supondremos que existe un electrón libre por átomo. La densidad de la plata es $10{,}5 \times 10^3$ kg m^{-3}, su peso atómico es 107 y el número de electrones libres por metro cúbico, N/V, es igual al número de átomos por metro cúbico, que es de $5{,}86 \times 10^{28}$. La masa de un electrón es $9{,}11 \times 10^{-31}$ kg y $h = 6{,}62 \times 10^{-34}$ J s. Por tanto,

$$\epsilon_F = 9{,}1 \times 10^{-19}\ \text{J} = 5{,}6\ \text{eV}.$$

La energía total U de los electrones es

$$U = \sum \epsilon\, \Delta\mathcal{N} \tag{13-51}$$

y, reemplazando la suma por una integral,

$$U = A\int_0^{\infty} \frac{\epsilon^{3/2}}{\exp\left[(\epsilon - \mu)/kT\right] + 1}\, d\epsilon.$$

Tampoco en este caso la integral puede calcularse en forma definida y debe expresarse como una serie infinita. El resultado es

$$U = \frac{3}{5} N\epsilon_F\left[1 + \frac{5\pi^2}{12}\left(\frac{kT}{\epsilon_F}\right)^2 - \frac{\pi^4}{16}\left(\frac{kT}{\epsilon_F}\right)^4 + \cdots\right]. \tag{13-52}$$

Para $T = 0$,

$$U^0 = \frac{3}{5} N\epsilon_F. \tag{13-53}$$

Se deja como ejercicio demostrar que se obtiene el mismo resultado si se introduce en la ecuación (13-51) la expresión de la función de distribución para $T = 0$ y se integra desde $\epsilon = 0$ a $\epsilon = \epsilon_F$.

La energía media por electrón en el cero absoluto es

$$\bar{\epsilon}^0 = \frac{U^0}{N} = \frac{3}{5}\epsilon_F.$$

Por tanto, para la plata,

$$\bar{\epsilon}^0 = \frac{3}{5} \times 5{,}6\ \text{eV} \approx 3{,}5\ \text{eV}.$$

La energía cinética media de una molécula de gas a temperatura ambiente es sólo de unos 0,03 eV y la temperatura a la cual la energía cinética media de una molécula de gas es 3,5 eV es, aproximadamente, 28 000 K. Por tanto, la energía cinética media de los electrones en un metal, incluso en el cero absoluto, es mucho mayor que la que poseen las moléculas de un gas ordinario a temperaturas de muchos miles de grados kelvin.

A la temperatura de 300 K y para la plata, para la cual $\epsilon_F = 9{,}1 \times 10^{-19}$ J,

$$\frac{kT}{\epsilon_F} = \frac{1{,}38 \times 10^{-23} \times 300}{9{,}1 \times 10^{-19}} = 4{,}58 \times 10^{-3}.$$

Así, a esta temperatura, los términos que son potencias de (kT/ϵ_F), en el desarrollo en serie de la ecuación (13-47), son todos muy pequeños y sin error apreciable puede considerarse que $\mu = \epsilon_F$ a cualquier temperatura.

Las curvas de trazos de la fig. 13-10 representan la función de distribución $\Delta\mathcal{N}/\Delta\epsilon$ a temperaturas más elevadas T_1 y T_2, en donde $T_2 > T_1$. Como puede verse, los números de ocupación cambian apreciablemente al crecer la temperatura, sólo en aquellos niveles próximos al nivel de Fermi. La razón es la siguiente. Supongamos que la energía U del metal crece gradualmente desde su valor U^0 para $T = 0$, a medida que crece la temperatura. Para aceptar una pequeña cantidad de energía, un electrón debe desplazarse desde su

nivel de energía a $T = 0$, hasta un nivel de energía ligeramente superior. Pero, excepto para aquellos electrones próximos al nivel de Fermi, todos los estados de energía superior están completamente ocupados, de modo que sólo aquellos electrones próximos al nivel de Fermi pueden desplazarse a un nivel más alto cuando crece la temperatura. Así, al crecer la temperatura, aquellos niveles que se encuentran justamente por debajo del nivel de Fermi, gradualmente llegan a vaciarse; los electrones en niveles todavía más bajos se desplazan hacia aquéllos que han quedado vacantes y así sucesivamente.

Para el nivel particular en el cual $\epsilon = \mu$, la magnitud $(\epsilon - \mu) = 0$ y para cualquier temperatura por encima de $T = 0$, el término exponencial de la función de distribución es igual a 1 y el número de ocupación es

$$\Delta\mathscr{N} = \tfrac{1}{2}\Delta\mathscr{G}_\epsilon.$$

Si la temperatura no es demasiado grande, con una buena aproximación $\mu = \epsilon_F$ y con esta misma aproximación podemos decir que a cualquier temperatura por encima de $T = 0$ el nivel de Fermi está ocupado en un 50 %.

La capacidad calorífica a volumen constante, C_V, se expresa por

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

y según la ecuación (13-52),

$$C_V = \frac{\pi^2}{2}\left(\frac{kT}{\epsilon_F}\right)Nk\left[1 - \frac{3\pi^2}{10}\left(\frac{kT}{\epsilon_F}\right)^2 + \cdots\right]. \qquad (13\text{–}54)$$

Si la temperatura no es demasiado grande, pueden despreciarse los términos con potencias de (kT/ϵ_F) superiores a la primera y con esta aproximación

$$C_V = \frac{\pi^2}{2}\left(\frac{kT}{\epsilon_F}\right)Nk. \qquad (13\text{–}55)$$

Reemplazando Nk por nR, en donde n es el número de moles y dividiendo ambos miembros por n, resulta para el calor específico de los electrones libres en un metal,

$$c_v = \frac{\pi^2}{2}\left(\frac{kT}{\epsilon_F}\right)R, \qquad (13\text{–}56)$$

que es igual a cero para $T = 0$ y que aumenta linealmente con la temperatura T. Para la plata a 300 K, utilizando el valor de (kT/ϵ_F) previamente calculado,

$$c_v = 2{,}25 \times 10^{-2}R.$$

Por otra parte, el calor molar de un gas ideal monoatómico es

$$c_v = \frac{3}{2}R.$$

Así, aunque la energía cinética media de los electrones en un metal es mucho mayor que la correspondiente a las moléculas de un gas ideal a la misma temperatura, la energía *varía* sólo muy ligeramente con los cambios de temperatura y, por tanto, su capacidad calorífica es extraordinariamente pequeña. Este resultado sirvió para explicar lo que durante mucho tiempo había sido un enigma en la teoría electrónica de la conducción metálica. El calor molar observado de los conductores metálicos no es muy diferente al de los *no* conductores, es decir, de acuerdo con la ley de Dulong y Petit, aproximadamente $3R$. Sin embargo, si los electrones libres se comportasen como las moléculas de un gas ideal, contribuirían con una cantidad adicional de $3R/2$ al calor molar, dando lugar a un valor muy superior al realmente observado. El hecho de que sólo aquellos electrones con energías próximas al nivel de Fermi pueden *incrementar* sus energías al aumentar la temperatura, conduce al resultado anterior, es decir, al hecho de que los electrones contribuyen sólo de un modo despreciable a la capacidad calorífica.

Para calcular la entropía del gas electrónico, tendremos en cuenta que en un proceso reversible a volumen constante, el flujo de calor en el gas cuando su temperatura crece en dT es

$$dQ_r = C_V\,dT = T\,dS$$

y, por tanto, a una temperatura T la entropía es

$$S = \int_0^T \frac{dQ_r}{T} = \int_0^T \frac{C_V}{T}\,dT.$$

Sustituyendo el valor de C_V expresado por la ecuación (13-54) y realizando la integración, resulta

$$S = Nk\,\frac{\pi^2}{2}\left(\frac{kT}{\epsilon_F}\right)\left[1 - \frac{\pi^2}{10}\left(\frac{kT}{\epsilon_F}\right)^2 + \cdots\right]. \qquad (13\text{–}57)$$

Por tanto, para $T = 0$, la entropía es cero, como tiene que ser, pues sólo existe un posible microestado a $T = 0$ y a esta temperatura $\Omega = 1$, $S = k \ln \Omega = 0$.

La función de Helmholtz F es

$$F = U - TS$$

y según las expresiones deducidas antes para U y S,

$$F = \frac{3}{5} N\epsilon_F \left[1 - \frac{5\pi^2}{12}\left(\frac{kT}{\epsilon_F}\right)^2 + \cdots\right]. \tag{13-58}$$

La presión P del gas de electrones viene dada por

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$$

y como

$$\epsilon_F = \frac{h^2}{8m}\left(\frac{3N}{V}\right)^{2/3},$$

se deduce que

$$P = \frac{2}{5}\frac{N\epsilon_F}{V}\left[1 + \frac{5\pi^2}{12}\left(\frac{kT}{\epsilon_F}\right)^2 + \cdots\right]. \tag{13-59}$$

Esta es la ecuación de estado del gas de electrones, que expresa a P en función de V y T.

La comparación con la ecuación (13-52) nos muestra que la presión es dos tercios de la densidad de energía

$$P = \frac{2}{3}\frac{U}{V}.$$

Para la plata, $N/V \simeq 6 \times 10^{28}$ electrones por metro cúbico y $\epsilon_F \simeq 10 \times 10^{-19}$ J. Por tanto, en el cero absoluto,

$$P \simeq \tfrac{2}{5} \times 6 \times 10^{28} \times 10 \times 10^{-19} \simeq 24 \times 10^9 \text{ N m}^{-2}$$
$$\simeq 240\,000 \text{ atm!}$$

A pesar de esta tremenda presión, los electrones no se evaporan espontáneamente del metal a causa de la barrera de potencial de su superficie.

PROBLEMAS

13-1 (a) Demostrar que la entropía de un conjunto de N osciladores de Einstein viene dada por

$$S = 3Nk\left\{\frac{\theta_E/T}{\exp(\theta_E/T) - 1} - \ln\left[1 - \exp(-\theta_E/T)\right]\right\}.$$

(b) Demostrar que la entropía se aproxima a cero cuando T tiende a cero y (c) que la entropía tiende a $3Nk[1 + \ln(T/\theta_E)]$ cuando T es grande. (d) Hacer una gráfica de S/R en función de T/θ_E.

13-2 (a) A partir de la fig. 3-10 determinar la temperatura característica de Einstein θ_E para el cobre, de tal modo que la ecuación de Einstein para c_v esté de acuerdo con la experiencia a una temperatura de 200 K. (b) Utilizando este valor de θ_E, calcular c_v a 20 K y 1000 K y compararlo con los valores experimentales. (c) Representar θ_E en función de la temperatura, de modo que la ecuación de Einstein para c_v dé los valores experimentales.

13-3 La temperatura caracerística de Debye para el diamante es 1860 K y la temperatura característica de Einstein es 1450 K. El valor experimental de c_v para el diamante a una temperatura de 207 K es $2{,}68 \times 10^3$ J kilomol^{-1} K^{-1}. Calcular c_v a 207 K a partir de las ecuaciones de Einstein y Debye y comparar con los resultados experimentales.

13-4 (a) Demostrar que la capacidad calorífica de una red unidimensional de N osciladores lineales acoplados viene dada por

$$C_V = 3Nkx_m^{-1}\int_0^{x_m} \frac{x^2 e^x\,dx}{(e^x - 1)^2},$$

en donde $x = h\nu/kT$ y se supone que ambas ondas, longitudinal y transversal, pueden propagarse a lo largo de la red. (b) Evaluar esta expresión para C_V en los límites superior e inferior de temperatura.

13-5 Para demostrar que el calor específico de Debye a baja temperatura puede determinarse a partir de mediciones de la velocidad del sonido: (a) comprobar que

$$\theta_D = \frac{hc}{k}\left(\frac{3N}{4\pi V}\right)^{1/3},$$

donde

$$\frac{1}{c^3} = \frac{1}{3}\left(\frac{1}{c_l^3} + \frac{2}{c_t^3}\right)$$

y (b) mostrar que el calor específico por kilogramo, c_v, es

$$c_v = \frac{16\pi^5}{5}\frac{k^4}{h^3}\frac{T^3}{\rho c^3} = 1{,}22 \times 10^{11}\frac{T^3}{\rho c^3},$$

en donde ρ es la densidad del material. (c) Calcular el valor medio de la velocidad del sonido en el cobre. Para el cobre, ρ es aproximadamente igual a 9000 kg m^{-3} y $c_v = 0{,}15$ J kg^{-1} K^{-1} a 5 K. (d) Calcular un valor de θ_D y de ν_m para el cobre. (e) Calcular el valor de λ_{min} y comparar con el espaciado interatómico, suponiendo que el cobre posee estructura cúbica.

13-6 Calcular los valores: (a) de c_1 y c_2 de la ecuación (13-22) y (b) de la constante de Stefan-Boltzmann.

13-7 Demostrar que para una radiación electromagnética la energía por unidad de volumen en el intervalo de longitudes de onda comprendido entre λ y $\lambda + d\lambda$ viene dada por

$$du_\lambda = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{d\lambda}{\exp(hc/\lambda kT) - 1}.$$

(b) Demostrar que el valor de λ para el cual Δu_λ es un máximo, se expresa por $\lambda_m T = 2{,}9 \times 10^{-3}$ m K. Esto se conoce como ley del desplazamiento de Wien. (c) Calcular λ_m para la tierra, suponiendo que ésta fuera un cuerpo negro.

13-8 (a) Demostrar que la ley de Wien puede deducirse suponiendo que los fotones cumplen la estadística M-B. (b) Demostrar que de la ley de Wien resulta una densidad de energía total que es casi la misma que la deducida en la sección 13-3.

13-9 Si el momento magnético $\mu = g\mu_B$ de un átomo es suficientemente grande, existirán $2J + 1$ ángulos posibles θ entre el momento magnético y la intensidad magnética aplicada $\mathcal{H}$, correspondientes a los niveles magnéticos de energías $\epsilon_J = m_J \mu \mathcal{H}$, en donde m_J posee valores comprendidos entre $-J$ y $+J$. (a) Demostrar que la expresión para Z es

$$Z = \frac{\operatorname{senh} \dfrac{(2J+1)\mu\mathcal{H}}{2kT}}{\operatorname{senh} \dfrac{\mu\mathcal{H}}{2kT}}. \qquad (13\text{–}60)$$

[*Sugerencia:* Véase la deducción de la ecuación (12-44).] (b) Demostrar que el momento magnético neto del sistema se expresa por

$$M = N\mu \left[\frac{(2J+1)}{2} \coth (2J+1) \frac{\mu\mathcal{H}}{2kT} - \coth \frac{\mu\mathcal{H}}{2kT} \right].$$

Esta es la denominada función de Brillouin*. (c) Demostrar que el momento magnético neto sigue la ley de Curie en el límite de campos débiles y altas temperaturas. (d) En el límite de bajas temperaturas y campos intensos, demostrar que todos los dipolos están alineados. (e) Demostrar que la expresión del momento magnético neto deducido en la parte (b) se reduce a la ecuación (13-29) cuando $2J + 1 = 2$ y $g = 2$.

13-10 Utilizar la ecuación (13-60) del problema anterior para calcular la entropía de N dipolos magnéticos discernibles. Evaluar la expresión en el límite de altas y bajas temperaturas y hacer una gráfica de la entropía en función de T y $\mathcal{H}$.

13-11 Una sal paramagnética contiene 10^{25} iones magnéticos por metro cúbico, cada uno de ellos con un momento magnético de 1 magnetón de Bohr. Calcular la diferencia entre el número de iones alineados paralelamente a la intensidad aplicada de 10 kOe y los alineados antiparalelamente a: (a) 300 K, (b) 4 K si el volumen de la muestra es de 100 cm³. Calcular el momento magnético de la muestra a estas dos temperaturas.

* Leon N. Brillouin, físico francés (1889-).

13-12 Utilizar las definiciones estadísticas de trabajo, energía total y momento magnético neto para demostrar que el trabajo de magnetización se expresa por $dW = -\mathcal{H}\, dM$. [*Sugerencia:* Véase la sección 3-13.]

13-13 Deducir las expresiones de la contribución magnética a la entropía y a la capacidad calorífica a intensidad magnética $\mathcal{H}$ constante para el sistema expuesto en la sección 13-4. Representar las curvas de estas propiedades en función de $\mathcal{H}/T$.

13-14 Calcular la velocidad media, la velocidad cuadrática media y la velocidad recíproca media en función de $v_F \equiv (2\epsilon_F/m)^{1/2}$ para un gas electrónico a 0 K.

13-15 (a) Demostrar que el número medio de electrones con velocidades comprendidas entre v y $v + dv$ viene dado por

$$\Delta\mathcal{N}_v = \frac{8\pi m^3 V}{h^3} \frac{v^2\, \Delta v}{\exp[(\frac{1}{2}mv^2 - \mu)/kT] + 1}.$$

(b) Representar $\Delta\mathcal{N}_v/\Delta v$ en función de v^2 para $T = 0$ K.

13-16 (a) Calcular ϵ_F para el aluminio, suponiendo que existen 3 electrones por átomo de aluminio. (b) Demostrar que para el aluminio a 1000 K, μ difiere de ϵ_F en una cantidad inferior al 0,01 %. (c) Calcular la contribución electrónica al calor molar del aluminio a la temperatura ambiente y compararla con el valor $3R$. (La densidad del aluminio es $2{,}7 \times 10^3$ kg m^{-3} y su peso atómico es 27.)

13-17 La velocidad de Fermi se define por $v_F \equiv (2\epsilon_F/m)^{1/2}$ y la temperatura de Fermi por $T_F \equiv \epsilon_F/k$. (a) Calcular los valores de la velocidad, cantidad de movimiento y temperatura de Fermi para los electrones de la plata. (b) Determinar la magnitud del segundo término de las ecuaciones (13-47), (13-52), (13-54), (13-57), (13-58) y (13-59) a la temperatura ambiente. (c) ¿A qué temperatura contribuye el segundo término con una corrección aproximada del 1 % en las ecuaciones anteriores?

13-18 Determinar la energía media por electrón sustituyendo en la ecuación (13-51) $\Delta\mathcal{N}^0$ por su valor.

13-19 Deducir las ecuaciones (13-57), (13-58) y (13-59).

13-20 En un gas de electrones unidimensional $\Delta\mathcal{G}_\epsilon = \dfrac{2L}{h}\sqrt{2m/\epsilon}\,\Delta\epsilon$, en donde L es la longitud de la muestra de N electrones. (a) Representar $\mathcal{N}^0(\epsilon)$ en función de ϵ. (b) Demostrar que $\epsilon_F = \dfrac{h^2N^2}{32mL^2}$. (c) Determinar la energía media por electrón a 0 K.

13-21 (a) Utilizar los datos indicados en la fig. 7-7 para determinar la energía de Fermi del He³ líquido, que puede considerarse también como un gas de partículas que cumplen la estadística de Fermi-Dirac. (b) Determinar la velocidad y la temperatura de Fermi del He³. (Véase el problema 13-17.)

13-22 Los electrones libres de la plata pueden considerarse como un gas de electrones. Calcular los coeficientes de compresibilidad y dilatación del gas y compararlos con los valores experimentales obtenidos para la plata de $0{,}99 \times 10^{-11}$ m² N^{-1} y $56{,}7 \times 10^{-6}$ K^{-1}, respectivamente.

Apéndices

A DIFERENCIALES SELECCIONADAS DE LA COLECCIÓN CONDENSADA DE FÓRMULAS TERMODINÁMICAS DE P. W. BRIDGMAN

B MÉTODO DE LAGRANGE DE LOS MULTIPLICADORES INDETERMINADOS

C PROPIEDADES DE LOS FACTORIALES

D OTRA DEDUCCIÓN DE LAS FUNCIONES DE DISTRIBUCIÓN

E ENERGÍA POTENCIAL MAGNÉTICA

Apéndice A

Diferenciales seleccionadas de la colección condensada de fórmulas termodinámicas de P. W. Bridgman

Toda derivada parcial de una variable de estado de un sistema termodinámico, respecto a cualquier otra variable de estado, manteniendo constante una tercera variable [por ejemplo, $(\partial u/\partial v)_T$], puede escribirse, según la ecuación (4-20), en la forma

$$(\partial u/\partial v)_T = \frac{(\partial u/\partial z)_T}{(\partial v/\partial z)_T}$$

en donde z es cualquier función de estado arbitraria. Por tanto, si se tabulan las derivadas parciales de todas las variables de estado respecto a una función arbitraria z, cualquier derivada parcial puede obtenerse dividiendo una magnitud tabulada por otra. Para simplificar, las derivadas de la forma $(\partial u/\partial z)_T$ se escriben en la tabla siguiente en la forma simbólica $(\partial u)_T$. Así, por ejemplo,

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = \frac{(\partial u)_T}{(\partial v)_T} = \frac{T(\partial v/\partial T)_P + P(\partial v/\partial P)_T}{-(\partial v/\partial P)_T} = \frac{T\beta}{\kappa} - P,$$

que concuerda con la ecuación (6-9). Las relaciones (no derivadas) del tipo $d'q_P/dv_P$ pueden tratarse del mismo modo. Para una exposición más amplia, véase *A Condensed Collection of Thermodynamics Formulas*, de P. W. Bridgman (Harvard University Press, 1925), de donde está tomada la tabla siguiente.

P constante

$$(\partial T)_P = 1$$
$$(\partial v)_P = (\partial v/\partial T)_P$$
$$(\partial s)_P = c_P/T$$
$$(\partial q)_P = c_P$$

T constante

$$(\partial P)_T = -1$$
$$(\partial v)_T = -(\partial v/\partial P)_T$$
$$(\partial s)_T = (\partial v/\partial T)_P$$
$$(\partial q)_T = T(\partial v/\partial T)_P$$

$$(\partial w)_P = P(\partial v/\partial T)_P$$
$$(\partial u)_P = c_P - P(\partial v/\partial T)_P$$
$$(\partial h)_P = c_P$$
$$(\partial g)_P = -s$$
$$(\partial f)_P = -s - P(\partial v/\partial T)_P$$

$$(\partial w)_T = -p(\partial v/\partial P)_T$$
$$(\partial u)_T = T(\partial v/\partial T)_P + P(\partial v/\partial P)_T$$
$$(\partial h)_T = -v + T(\partial v/\partial T)_P$$
$$(\partial g)_T = -v$$
$$(\partial f)_T = P(\partial v/\partial P)_T$$

h constante

$$(\partial P)_h = -c_P$$
$$(\partial T)_h = v - T(\partial v/\partial T)_P$$
$$(\partial v)_h = -c_P(\partial v/\partial P)_T - T(\partial v/\partial T)_P^2 + v(\partial v/\partial T)_P$$
$$(\partial s)_h = vc_P/T$$
$$(\partial q)_h = vc_P$$
$$(\partial w)_h = -P[c_P(\partial v/\partial P)_T + T(\partial v/\partial T)_P^2 - v(\partial v/\partial T)_P]$$

g constante

$$(\partial P)_g = s$$
$$(\partial T)_g = v$$
$$(\partial v)_g = v(\partial v/\partial T)_P + s(\partial v/\partial P)_T$$
$$(\partial s)_g = \frac{1}{T}[vc_P - sT(\partial v/\partial T)_P]$$
$$(\partial q)_g = -sT(\partial v/\partial T)_P + vc_P$$
$$(\partial w)_g = P[v(\partial v/\partial T)_P + s(\partial v/\partial P)_T]$$

s constante

$$(\partial P)_s = -c_P/T$$
$$(\partial T)_s = -(\partial v/\partial T)_P$$
$$(\partial v)_s = -\frac{1}{T}[c_P(\partial v/\partial P)_T + T(\partial v/\partial T)_P^2]$$
$$(\partial q)_s = 0$$
$$(\partial w)_s = -\frac{P}{T}[c_P(\partial v/\partial P)_T + T(\partial v/\partial T)_P^2]$$
$$(\partial u)_s = \frac{P}{T}[c_P(\partial v/\partial P)_T + (T\,\partial v/\partial T)_P^2]$$
$$(\partial h)_s = -vc_P/T$$
$$(\partial g)_s = -\frac{1}{T}[vc_P - sT(\partial v/\partial T)_P]$$
$$(\partial f)_s = \frac{1}{T}[Pc_P(\partial v/\partial P)_T + PT(\partial v/\partial T)_P^2 + sT(\partial v/\partial T)_P]$$

v constante

$$(\partial P)_v = -(\partial v/\partial T)_P$$
$$(\partial T)_v = (\partial v/\partial P)_T$$
$$(\partial s)_v = \frac{1}{T}[c_P(\partial v/\partial P)_T + T(\partial v/\partial T)_P^2]$$
$$(\partial q)_v = c_P(\partial v/\partial P)_T + T(\partial v/\partial T)_P^2$$
$$(\partial w)_v = 0$$
$$(\partial u)_v = c_P(\partial v/\partial P)_T + T(\partial v/\partial T)_P^2$$
$$(\partial h)_v = c_P(\partial v/\partial P)_T + T(\partial v/\partial T)_P^2 - v(\partial v/\partial T)_P$$
$$(\partial g)_v = -v(\partial v/\partial T)_P - s(\partial v/\partial P)_T$$
$$(\partial f)_v = -s(\partial v/\partial P)_T$$

Apéndice B

Método de Lagrange de los multiplicadores indeterminados

En una ecuación algebraica tal como

$$ax + by = 0, \tag{B-1}$$

es costumbre considerar una de las variables, por ejemplo, x, como la variable *independiente* y la otra variable, y, como la variable *dependiente*. La ecuación se considera, por tanto, como una relación entre las variables dependiente e independiente en función de los coeficientes a y b; en este caso, $y = -(a/b)x$.

Supongamos, sin embargo, que *ambas*, x e y, son variables *independientes*. Es decir, y puede tomar *cualquier* valor independientemente del valor de x y no puede ya *exigirse* que $y = -(a/b)x$. La ecuación $ax + by = 0$ puede satisfacerse para *todo* par de variables x e y sólo si $a = 0$, $b = 0$.

Supongamos ahora que x e y no son completamente independientes, sino que satisfacen también una *ecuación condicional*, por ejemplo,

$$x + 2y = 0. \tag{B-2}$$

¿Qué podemos decir respecto a los coeficientes a y b de la ecuación (B-1)? Un procedimiento es considerar la ecuación (B-1) y la ecuación condicional (B-2) como un sistema de dos ecuaciones lineales simultáneas. Despejando x en la ecuación (B-2) y sustituyendo en la ecuación (B-1), resulta

$$\begin{gathered} x = -2y \\ a(-2y) + by = 0, \\ b = 2a. \end{gathered} \tag{B-3}$$

Por tanto, la ecuación (B-1) se satisface para cualquier par de valores de a y b que emplean la ecuación (B-3), *siempre que* los valores de x e y satisfagan la ecuación condicional (B-2).

Si el número de variables independientes y ecuaciones de condición es pequeño, el procedimiento anterior es adecuado, pero cuando estos números son muy grandes, son demasiadas ecuaciones simultáneas a resolver. En ese caso utilizaremos el método de Lagrange* de los multiplicadores indeterminados. Cada ecuación de condición se multiplica por una constante indeterminada λ. Si existen k ecuaciones de condición, tendremos el mismo número k de multiplicadores: $\lambda_1, \lambda_2, \ldots, \lambda_k$. En nuestro problema hay una ecuación y un multiplicador λ solamente. Por tanto, según la ecuación (B-2),

$$\lambda x + 2\lambda y = 0. \tag{B-4}$$

Sumando ésta a la ecuación (B-1), resulta

$$(a + \lambda)x + (2\lambda + b)y = 0. \tag{B-5}$$

Asignemos ahora a λ un valor tal que el coeficiente de x o de y sea cero. Si elegimos x, resulta

$$(a + \lambda) = 0; \qquad \lambda = -a. \tag{B-6}$$

La ecuación (B-5) se reduce a

$$(2\lambda + b)y = 0, \tag{B-7}$$

que contiene sólo *una* de las variables. Pero como cualquiera de las variables puede considerarse independiente, la ecuación (B-7) se satisface sólo si

$$(2\lambda + b) = 0; \qquad b = -2\lambda. \tag{B-8}$$

Por tanto, de las ecuaciones (B-6) y (B-8) resulta

$$b = 2a, \tag{B-9}$$

que coincide con la ecuación (B-3).

En efecto, el uso de los multiplicadores de Lagrange conduce a la ecuación (B-5), que tiene la misma propiedad respecto a x e y independientes, ya que el coeficiente respectivo es cero.

A continuación utilizaremos el método de Lagrange de los multiplicadores indeterminados para explicar cómo las ecuaciones del equilibrio de fases (8-29), son una consecuencia necesaria de la ecuación (8-27), que expresa la condición de mínimo de la función de Gibbs, sujeta a las ecuaciones de condición (8-28). Si los valores de las $dn_i^{(j)}$ de la ecuación (8-27) fueran

* Joseph L. Lagrange, matemático francés (1736-1813).

completamente independientes, la ecuación podría satisfacerse para una serie arbitraria de las $dn_i^{(j)}$, sólo si el coeficiente de cada una de ellas fuera cero. El método de los multiplicadores indeterminados, teniendo en cuenta las ecuaciones de condición, elimina alguno de los términos de la ecuación (8-27) y obtiene una ecuación en la cual las restantes $dn_i^{(j)}$ son independientes y el coeficiente de cada una de ellas puede hacerse igual a cero. El procedimiento es el siguiente.

Multiplicamos la primera de las ecuaciones de condición (8-28) por una constante λ_1, cuyo valor de momento queda indeterminado. La segunda ecuación se multiplica por una segunda constante λ_2, la siguiente por λ_3, etc. Estas ecuaciones se suman luego a la (8-27). El resultado es la ecuación

$$\begin{aligned}
&(\mu_1^{(1)} + \lambda_1)\, dn_1^{(1)} + (\mu_1^{(2)} + \lambda_1)\, dn_1^{(2)} + \cdots + (\mu_1^{(\pi)} + \lambda_1)\, dn_1^{(\pi)} \\
&\quad + (\mu_2^{(1)} + \lambda_2)\, dn_2^{(1)} + (\mu_2^{(2)} + \lambda_2)\, dn_2^{(2)} + \cdots + (\mu_2^{(\pi)} + \lambda_2)\, dn_2^{(\pi)} \\
&\qquad \vdots \\
&\quad + (\mu_k^{(1)} + \lambda_k)\, dn_k^{(1)} + (\mu_k^{(2)} + \lambda_k)\, dn_k^{(2)} + \cdots + (\mu_k^{(\pi)} + \lambda_k)\, dn_k^{(\pi)} = 0.
\end{aligned} \tag{B-10}$$

El número total de $dn_i^{(j)}$ en esta ecuación es $k\pi$, es decir, uno por cada uno de los k constituyentes en cada una de las π fases. Para cualquier constituyente i, pueden asignarse valores arbitrarios a cada una de las dn_i en todas las fases, excepto una, lo que hace un total de $(\pi - 1)$ valores arbitrarios. La restante dn_i queda determinada, ya que

$$\sum_{j=1}^{j=\pi} dn_i^{(j)} = 0.$$

Por tanto, como hay k constituyentes, el número total de las $dn_i^{(j)}$ que pueden tomar valores arbitrarios, o sea, el número que son independientes, es $k(\pi - 1) = k\pi - k$. Asignemos, pues, valores a los multiplicadores (hasta ahora) indeterminados, de tal modo que para cada constituyente i en alguna de las fases j, la suma $(\mu_i^{(j)} + \lambda_i) = 0$. Por ejemplo, seleccionemos la fase 1 y asignemos un valor a λ_1 tal que en la fase 1

$$(\mu_1^{(1)} + \lambda_1) = 0 \qquad \text{o} \qquad \mu_1^{(1)} = -\lambda_1.$$

En consecuencia, el producto $(\mu_1^{(1)} + \lambda_1)\, dn_1^{(1)}$ es cero independientemente del valor de $dn_1^{(1)}$ y este término se elimina de la suma en la ecuación (B-10). Del mismo modo, sea

$$(\mu_2^{(1)} + \lambda_2) = 0 \qquad \text{o} \qquad \mu_2^{(1)} = -\lambda_2,$$

y lo mismo para cada uno de los k constituyentes. Esto reduce en k el número de las $dn_i^{(j)}$ de la ecuación (B-1), dando un total de $k\pi - k$. Pero como éste es el número de las $dn_i^{(j)}$ que pueden considerarse independientes, resulta que el coeficiente de cada una de las restantes $dn_i^{(j)}$ debe ser cero. Por tanto, para *cualquier* constituyente i en *cualquier* fase j,

$$\mu_i^{(j)} = -\lambda_i.$$

Es decir, el potencial químico de cualquier constituyente i tiene el mismo valor $-\lambda_i$ en todas las fases, lo que conduce a las ecuaciones (8-29) del equilibrio de fases. Obsérvese que los valores de las propias λ_i no necesitan ser conocidas; el único aspecto significativo es que los valores de los potenciales químicos de cada fase son *iguales* para cualesquiera valores que éstas puedan tener.

Puede considerarse que, *en efecto*, el método de los multiplicadores de Lagrange hace independientes *todas* las $dn_i^{(j)}$ de la ecuación (B-10), ya que el coeficiente de cada una es cero y son nulos por diferentes razones. En la fase 1, los coeficientes son nulos porque asignamos valores tales a las λ que cumplan esta condición. En las otras fases, los coeficientes son nulos porque las restantes $dn_i^{(j)}$ son independientes.

La elección de la fase 1 en el argumento precedente no es esencial; podíamos igualmente haber comenzado con otra fase y seleccionar distintas fases para cada constituyente. En cualquier caso, eliminaríamos el mismo número k de $dn_i^{(j)}$ de la ecuación (B-10) y el resto sería independiente.

Apéndice C

Propiedades de los factoriales

Al deducir las funciones de distribución de partículas que siguen las diversas estadísticas, se utilizaron muchas propiedades del factorial. En este apéndice deduciremos estas propiedades investigando la función gamma $\Gamma(s)_x$. También se desarrolla la aproximación de Stirling para el cálculo de factoriales de números grandes.

El factorial de un número positivo entero n se escribe en la forma $n!$ y se define por

$$n! = n(n-1)(n-2)\cdots 1. \tag{C-1}$$

De esta definición resulta que

$$(n+1)! = (n+1)n!. \tag{C-2}$$

La ecuación (C-2) puede utilizarse para definir 0! y $(-n)!$

Si $n = 0$, la ecuación (C-2) da $1! = (0!)$ y

$$0! = 1. \tag{C-3}$$

Si $n = -1$, la ecuación (C-2) da lugar a la expresión $0! = 0(-1)!$. Como $0! = 1$, podemos tomar $(-1)!$ igual a ∞, es decir,

$$(-1)! = \infty. \tag{C-4}$$

Sin embargo, esto supone la división por cero, no definida matemáticamente. La función gamma es una expresión de los valores de n que pueden no ser enteros y que da lugar a las ecuaciones (C-1) a (C-3) para valores enteros de n. En el límite en que n se aproxima a -1, la función gamma tiende a ∞.

Las integrales de la forma

$$f(s) = \int_0^\infty a(t)e^{-st}\,dt$$

se denominan transformadas de Laplace*. Son muy útiles en muchas ramas de la ciencia e ingeniería. La función gamma es una transformada de Laplace, en la cual $s = 1$ y $a(t) = t^n$, en donde n no es necesariamente un número entero. Así,

$$f(1) = \Gamma(n + 1) \equiv \int_0^\infty t^n e^{-t}\,dt. \tag{C-5}$$

Para $n \geqslant -1$, la integración por partes nos da

$$\int_0^\infty t^n e^{-t}\,dt = -t^n e^{-t}\Big|_0^\infty + n\int_0^\infty t^{n-1}e^{-t}\,dt.$$

El primer término del segundo miembro es cero en ambos límites, ya que e^{-t} se aproxima a cero más rápidamente que t^n lo hace a infinito en el límite superior. Por tanto,

$$\int_0^\infty t^n e^{-t}\,dt = n\int_0^\infty t^{n-1}e^{-t}\,dt$$

o sea,

$$\Gamma(n + 1) = n\Gamma(n). \tag{C-6}$$

La función gamma puede integrarse sucesivamente por partes, de modo que

$$\Gamma(n + 1) = n(n - 1)(n - 2)\cdots 1,$$

y si n es un número entero

$$\Gamma(n + 1) = n!. \tag{C-7}$$

* Marqués de Pierre S. Laplace, matemático francés (1749-1827).

Si $n = 0$, la función gamma puede integrarse directamente y

$$\Gamma(1) = \int_0^\infty e^{-t}\,dt = 1.$$

Como según la ecuación (C-7), $\Gamma(1) = 0!$,

$$0! = 1, \tag{C-8}$$

de acuerdo con la ecuación (C-3).

La integral de la ecuación (C-5) diverge si $n \leqslant -1$, pero escribiendo de nuevo la ecuación (C-6) en la forma

$$n^{-1}\Gamma(n + 1) = \Gamma(n), \tag{C-9}$$

la definición de $\Gamma(n)$ puede extenderse a los números enteros negativos. Si $0 < n < 1$, $\Gamma(n)$ puede determinarse de la ecuación (C-9). Utilizando otra vez esta fórmula recurrente, pueden encontrarse los valores de $\Gamma(n)$ para $-1 < n < 0$ a partir de los correspondientes a $\Gamma(n)$ para $0 < n < 1$ y así sucesivamente. De este modo, $\Gamma(n)$ está determinada para todos los valores no enteros de n.

Sin embargo, como $\Gamma(1) = 1$, el método falla para $n = 0$, ya que la división por cero no está definida. Así,

$$\lim_{n\to 0}\Gamma(n) = \lim_{n\to 0} n^{-1}\Gamma(n + 1) = \pm\infty. \tag{C-10}$$

Para todos los enteros negativos se encuentra un comportamiento semejante.

Para pequeños valores de n el factorial puede determinarse por cálculo directo. Sin embargo, con frecuencia es necesario calcular $n!$ para valores grandes de n. El factorial de un número grande puede determinarse con precisión suficiente mediante la aproximación de Stirling que deduciremos a continuación.

El logaritmo neperiano del factorial n es

$$\ln(n!) = \ln 2 + \ln 3 + \cdots + \ln n.$$

Esta expresión equivale exactamente al área comprendida bajo la curva escalonada indicada por las líneas de trazos de la fig. C-1, entre $n = 1$ y $n = n$, ya que cada rectángulo es de espesor unidad y la altura del primero es ln 2, la del segundo ln 3, etc. Esta superficie es aproximadamente igual a la comprendida bajo la curva continua $y = \ln n$ entre los mismos límites,

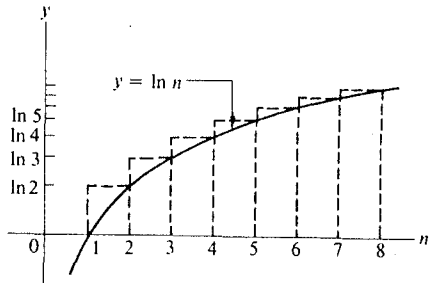


Fig. C-1 Gráfica del logaritmo neperiano n como función de n.

siempre que n sea grande. Para valores pequeños de n, la curva escalonada difiere apreciablemente de la curva continua, pero esta última se hace cada vez más horizontal cuando n crece. Por tanto, aproximadamente, para valores grandes de n,

$$\ln (n!) = \int_1^n \ln n \, dn.$$

Integrando por partes resulta

$$\ln (n!) = n \ln n - n + 1,$$

y si n es grande, podemos despreciar el 1, de modo que finalmente

$$\ln (n!) = n \ln n - n. \tag{C-11}$$

Esta es la aproximación de Stirling.

Un análisis exacto nos conduce a la siguiente serie infinita.

$$n! = \sqrt{2\pi n}\left(\frac{n}{e}\right)^n\left[1 + \frac{1}{12n} + \frac{1}{288n^2} - \frac{139}{51840n^3} + \cdots\right]. \tag{C-12}$$

Si despreciamos todos los términos de la serie excepto el primero

$$\ln (n!) = \tfrac{1}{2} \ln 2\pi + \tfrac{1}{2} \ln n + n \ln n - n. \tag{C-13}$$

Si n es muy grande comparado con la unidad, los dos primeros términos de esta expresión son también despreciables y obtenemos la ecuación (C-11).

Apéndice D

Otra deducción de las funciones de distribución

Al final de la sección 11-5 vimos que cuando el número de partículas de un conjunto se hacía grande, los números de ocupación de los niveles en el macroestado más probable eran aproximadamente los mismos que los números de ocupación medios del conjunto. Esto no sólo es cierto para las partículas que siguen la estadística B-E, sino que es igualmente válido para las restantes estadísticas. Así, cuando el sistema está en equilibrio, la distribución de partículas entre los niveles puede también determinarse a partir de los números de ocupación del macroestado con la máxima probabilidad termodinámica, sujeta a la restricción de que la energía total y el número total de partículas del conjunto sea constante.

Cuando se considera un gran número de conjuntos idénticos, un macroestado se presenta con la máxima frecuencia. Suponemos que este macroestado corresponde a la distribución de las partículas entre los niveles del sistema en equilibrio. Por tanto, las propiedades del sistema están determinadas por aquella distribución de partículas entre los niveles que posee la máxima probabilidad termodinámica. En el texto se supone que las propiedades del sistema están determinadas por los números de ocupación medios de los niveles. En los límites de grandes números de partículas, ambos niveles llevan a las mismas funciones de distribución, como veremos a continuación.

Describiremos ahora el procedimiento convencional para calcular los números de ocupación en el macroestado más probable, o sea, los números de ocupación más probables. Si $\mathscr{W}^*$ representa la probabilidad termodinámica del macroestado más probable, la entropía S es proporcional al logaritmo de $\mathscr{W}^*$, es decir,

$$S = k_B \ln \mathscr{W}^*.$$

Para determinar el macroestado más probable utilizaremos el criterio usual para el valor máximo de una función, a saber, que su primera varia-

ción es igual a cero. (Estrictamente hablando, debería demostrarse también que esto conduce a un *máximo* y no a un *mínimo*.) Como ilustración, consideraremos la estadística de Maxwell-Boltzmann, aunque puede seguirse también el mismo procedimiento en las otras estadísticas.

En la estadística M-B la probabilidad termodinámica de un macroestado viene dada por la ecuación (11-21),

$$\mathscr{W}_{\text{M-B}} = N! \prod_j \frac{g_j^{N_j}}{N_j!}. \tag{D-1}$$

En lugar de hallar el máximo de $\mathscr{W}$, es más sencillo determinar el máximo de $\ln \mathscr{W}$, ya que si $\mathscr{W}$ es un máximo, también lo es su logaritmo. Por tanto, considerando la probabilidad termodinámica del macroestado más probable,

$$\ln \mathscr{W}^* = \ln N! + \sum_j N_j \ln g_j - \sum_j \ln N_j!. \tag{D-2}$$

Se supone que $N \gg 1$ y que en cualquier nivel j, $N_j \gg 1$, de modo que podemos utilizar la aproximación de Stirling (véase apéndice C) y

$$\ln N! = N \ln N - N,$$
$$\ln N_j! = N_j \ln N_j - N_j.$$

Por tanto,

$$\ln \mathscr{W}^* = N \ln N - N + \sum_j N_j \ln g_j - \sum_j N_j \ln N_j + \sum_j N_j.$$

Pero $\sum N_j = N$, de modo que

$$\ln \mathscr{W}^* = N \ln N + \sum N_j \ln g_j - \sum_j N_j \ln N_j = N \ln N - \sum_j N_j \ln \frac{g_j}{N_j}. \tag{D-3}$$

Comparemos ahora este macroestado con otro próximo, cuyos números de ocupación sean ligeramente diferentes. Supongamos que el número de ocupación de un nivel j difiera de su valor más probable en δN_j. Como $\delta N_j \ll N_j$, podemos utilizar los métodos del cálculo diferencial considerando δN_j como una diferencial matemática. Por tanto, al ser N y g_j constantes, la diferencial de $\ln \mathscr{W}^*$ será,

$$\delta \ln \mathscr{W}^* = \sum_j \ln g_j \, \delta N_j - \sum_j \delta N_j - \sum_j \ln N_j \, \delta N_j. \tag{D-4}$$

Como el número total de partículas es el mismo en los dos macroestados, todo incremento en los números de ocupación de algún nivel debe equilibrarse con una disminución en los números de ocupación de los restantes niveles y, por tanto, $\sum_j \delta N_j = 0$. Como $\ln \mathscr{W}^*$ ha de ser un máximo, haremos $\delta \ln \mathscr{W}^* = 0$. Entonces,

$$\sum_j \ln \frac{g_j}{N_j} \, \delta N_j = 0,$$

o sea,

$$\left(\ln \frac{g_1}{N_1}\right) \delta N_1 + \left(\ln \frac{g_2}{N_2}\right) \delta N_2 + \cdots = 0. \tag{D-5}$$

Si las N_j fueran *independientes*, entonces, como se explicó en el apéndice B, esta ecuación sería satisfecha sólo si el coeficiente de cada δN_j fuera cero. Sin embargo, las δN_j no son independientes. Ya vimos anteriormente que

$$\delta N = \sum_j \delta N_j = 0 \tag{D-6}$$

y al ser la energía total $U = \sum_j \epsilon_j N_j$ la misma en ambos macroestados, cualquier incremento de energía que resulte de un incremento en el número de ocupación de un nivel, debe equilibrarse con una disminución en la energía de otros niveles; por tanto, una segunda ecuación condicional es

$$\delta U = \sum_j \epsilon_j \, \delta N_j = 0. \tag{D-7}$$

Usaremos, por tanto, el método de Lagrange de los multiplicadores indeterminados descritos en el apéndice B. Multiplicando la primera ecuación de condición, (D-6), por una constante, que por conveniencia llamaremos $\ln \alpha$, y la segunda por una constante, $-\beta$, y sumando estos productos a la ecuación (D-5), se obtiene

$$\sum_j \left(\ln \frac{g_j}{N_j} + \ln \alpha - \beta \epsilon_j\right) \delta N_j = 0.$$

En efecto, las δN_j son ahora independientes y el coeficiente de cada una debe ser cero. Por tanto, para cualquier nivel j,

$$\ln \frac{g_j}{N_j} + \ln \alpha - \beta \epsilon_j = 0, \tag{D-8}$$

o sea,

$$N_j = \alpha g_j \exp(-\beta \epsilon_j), \tag{D-9}$$

que es la función de distribución para los números de ocupación más probables, expresada en función de las constantes α y β.

Sumemos ahora la ecuación precedente para todos los valores de j y sea

$$Z = \sum_j g_j \exp(-\beta\epsilon_j)$$

en donde Z es la función de partición descrita en la sección 11-14. Por tanto, como $\sum_j N_j = N$, resulta que

$$\alpha = \frac{N}{Z} \tag{D-10}$$

y según la ecuación (D-9),

$$\frac{N_j}{g_j} = \frac{N}{Z}\exp(-\beta\epsilon_j). \tag{D-11}$$

Para evaluar la constante β sustituyamos en la ecuación (D-3) la expresión de $\ln(g_j/N_j)$ por la deducida de la ecuación (D-11) y teniendo en cuenta que $S = k_B \ln \mathscr{W}^*$, resulta

$$S = k_B\left[N\ln N - \sum_j N_j \ln N + \sum_j N_j \ln Z + \beta\sum_j \epsilon_j N_j\right]$$

o sea,

$$S = Nk_B \ln Z + \beta k_B U. \tag{D-12}$$

Si los niveles de energía son funciones del volumen V (o de algún otro parámetro extensivo), Z es función de β y V y tiene el mismo valor en dos estados de equilibrio, en los cuales los valores de β y V sean los mismos. La diferencia de entropía S entre los estados, puesto que $\ln Z$ es una constante, es

$$\Delta S = \beta k_B \Delta U. \tag{D-13}$$

Según los principios de la termodinámica, la diferencia de entropía entre dos estados de equilibrio a la misma temperatura y volumen es

$$\Delta S = \frac{\Delta U}{T}.$$

Por tanto, $\beta k_B = 1/T$, es decir,

$$\beta = \frac{1}{k_B T} \tag{D-14}$$

y la ecuación (D-12) puede escribirse en la forma

$$S = Nk_B \ln Z + \frac{U}{T} \tag{D-15}$$

y

$$F = U - TS = -Nk_B T \ln Z. \tag{D-16}$$

El potencial químico μ es

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = -k_B T \ln Z \tag{D-17}$$

y, por tanto,

$$\ln Z = \frac{-\mu}{k_B T}, \qquad \frac{1}{Z} = \exp\frac{\mu}{k_B T}. \tag{D-18}$$

La función de distribución, según la ecuación (D-11), puede escribirse ahora en la forma

$$\frac{N_j}{g_j} = N\exp\frac{\mu - \epsilon_j}{k_B T}. \tag{D-19}$$

La comparación con la ecuación (11-44) nos dice que la función de distribución para los números de ocupación *más probables* viene dada por la misma ecuación que corresponde a los números de ocupación *medios*.

Una objeción al procedimiento convencional es que si se calcula un valor de N_j de la ecuación anterior, el valor obtenido no es necesariamente un número *entero*, mientras que el número real de ocupación de un nivel es necesariamente entero. Si consideramos que el segundo miembro de la ecuación (D-19) *da* los valores correctos de los números de ocupación medios, esta ecuación puede interpretarse en el sentido de que estos números en el macroestado más probable son los enteros más próximos a sus valores promediados en todos los macroestados. Como los números de ocupación son todos muy grandes, el «entero más próximo» diferirá sólo en una cantidad *relativamente* pequeña del valor medio.

Y otra objeción más seria es la siguiente. Uno de los términos de la expresión de la probabilidad termodinámica de un macroestado en la estadística de Fermi-Dirac es $(g_j - N_j)!$. Si evaluamos $\ln(g_j - N_j)!$ mediante la aproximación de Stirling y se sigue el procedimiento anterior, se obtiene la misma expresión para los números de ocupación más probables que para los valores medios. Sin embargo, en la estadística F-D la diferencia $(g_j - N_j)$ no es necesariamente un número grande y puede, en efecto, ser cero si un nivel está completamente ocupado. El uso de la aproximación de Stirling

para evaluar el ln $(g_j - N_j)!$ es, por tanto, discutible, incluso aunque proporcione la respuesta correcta. Pero el procedimiento seguido en la sección 11-10 no requiere el uso de la aproximación de Stirling y es válido siempre que las N_j sean números grandes.

Apéndice E

Energía potencial magnética

Cada ion magnético en un cristal paramagnético se puede considerar como un pequeño imán permanente, equivalente a una minúscula espira de corriente, como indica la fig. E-1. El ion posee un momento magnético μ, el cual, si el ion consistiera realmente en una corriente I a lo largo de una espira de área A, sería igual (en el sistema de unidades que estamos usando) al producto IA. El momento puede representarse por un vector perpendicular al plano de la espira.

Si el vector momento forma un ángulo θ con la dirección de un campo magnético externo de intensidad $\mathscr{H}$, se ejerce sobre la espira un par τ de magnitud $\mu\mathscr{H}$ sen θ en una dirección que tiende a alinear el momento magnético en la misma dirección que $\mathscr{H}$. En la fig. E-1 este par tiene el mismo sentido que las agujas del reloj. En la convención usual de signos, el ángulo θ se considera positivo cuando su sentido es *contrario a la dirección de las agujas del reloj*, de tal modo que podemos escribir

$$\tau = -\mu\mathscr{H}\,\mathrm{sen}\,\theta. \tag{E-1}$$

Si se da a la espira un pequeño desplazamiento en sentido contrario a las agujas del reloj, de modo que el ángulo θ se incrementa en $d\theta$, el trabajo de este par es

$$dW = \tau\, d\theta = -\mu\mathscr{H}\,\mathrm{sen}\,\theta\, d\theta.$$

El incremento en energía potencial magnética de la espira $d\epsilon_p$ se define como el valor *negativo* de este trabajo, del mismo modo que el incremento de energía potencial gravitatoria de un cuerpo de masa m que se eleva verticalmente en un campo gravitatorio de intensidad g es el trabajo, cambiado de signo, realizado por la fuerza gravitatoria dirigida hacia abajo, $-mg$, ejercida sobre él.

$$d\epsilon_p = \mu\mathscr{H}\,\mathrm{sen}\,\theta\, d\theta. \tag{E-2}$$

El cambio total de energía potencial que tiene lugar cuando el ángulo θ se incrementa de θ_1 a θ_2 es

$$\epsilon_{p_2} - \epsilon_{p_1} = \mu \mathscr{H} \int_{\theta_1}^{\theta_2} \operatorname{sen}\theta \, d\theta = \mu\mathscr{H}(\cos\theta_1 - \cos\theta_2).$$

Tomemos como nivel de referencia de energía potencial aquél en el cual el momento se halla en ángulo recto con el campo, en donde $\theta = 90°$ y $\cos\theta = 0$. Por tanto, si hacemos $\theta_1 = 90°$ y $\epsilon_{p_1} = 0$, y referimos ϵ_{p_2} y θ_2 a un ángulo arbitrario θ,

$$\epsilon_p - 0 = \mu\mathscr{H}(0 - \cos\theta)$$

y

$$\epsilon_p = -\mu\mathscr{H}\cos\theta. \tag{E–3}$$

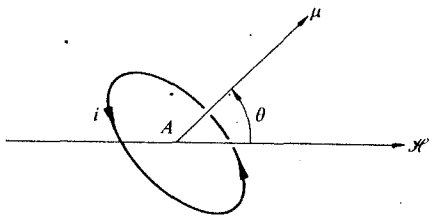


Fig. E-1 Un ion magnético de momento magnético μ es equivalente a una minúscula espira de corriente.

Cuando el ángulo θ es menor de 90°, como en la fig. E-1, $\cos\theta$ es positivo y la energía potencial ϵ_p es negativa. Es decir, la energía potencial es menor que en el nivel de referencia. Cuando θ es mayor de 90°, $\cos\theta$ es negativo y ϵ_p es positivo.

Sea $\Delta\mathscr{N}_\theta$ el número de imanes atómicos cuyos momentos forman ángulos con el campo entre θ y $\theta + \Delta\theta$. Cada uno de estos posee un momento componente en la dirección del campo de valor $\mu\cos\theta$ y el momento total debido a estos es

$$\Delta M = \Delta\mathscr{N}_\theta \, \mu\cos\theta.$$

El momento total M del cristal completo es

$$M = \sum \Delta\mathscr{N}_\theta \, \mu\cos\theta. \tag{E–4}$$

Del mismo modo, la energía potencial total E_p del cristal es

$$E_p = -\sum \Delta\mathscr{N}_\theta \, \mu\mathscr{H}\cos\theta.$$

De las dos ecuaciones precedentes resulta que

$$E_p = -\mathscr{H}M. \tag{E–5}$$

ADQUIRIDO EN Zeuola
PRECIO 720.000 Inv. 38.897
FECHA 2·12·82

Soluciones a los problemas

Capítulo 1

1-1 (a) no; (d) sí.

1-2 (a) extensiva; (d) intensiva.

1-3 (a) 10^3 kg m^{-3}; (b) 10^{-3} m^3 kg^{-1}; (c) 18×10^{-3} m^3 kilomol^{-1}; (d) 1,29 kg m^{-3}, 0,775 m^3 kg^{-1}, 22,4 m^3 kilomol^{-1}.

1-4 Unos 100 Tor.

1-5 (b) $1{,}01 \times 10^5$ N m^{-2}.

1-6 (a) 4.

1-7 (c) decrece.

1-8 153 K, 185 K, 193 K, 197 K.

1-9 (a) 328 K; (b) 6,84 cm; (c) no.

1-10 (a) $a = 1{,}55 \times 10^{-3}$, $b = -115$; (b) 112 grados. (c) 5,97 cm.

1-11 (a) 73,3; (b) 26,7 grados;

1-12 (a) 672; (b) 180 grados.

1-13 (a) $A = 3{,}66 \times 10^{-4}$ atm K^{-1}, $B = 321$ grados; $C = 3{,}66 \times 10^{-3}$ K^{-1}; (b) 130 grados, (c) 0,12 atm; (d) $-\infty$.

1-14 (a)

t(°C)	−100	0	200	400	500
$\mathscr{E}$(mV)	−60	0	60	40	0

;

(b) $a = 2{,}5$ grados m V^{-1}, $b = 0$;

(c)

t(°C)	−100	0	200	400	500
t^*(grad)	−150	0	150	100	0

.

1-15 (a) −195,80°C; (b) 139,23 R; (c) −320,44°F.

1-16 (a) 14,20 kelvin; (b) 14,20 grad C; (c) 25,56 rankin; (d) 25,56 grad $'W$

1-17 (a) no; (b) sí.

1-21 (a) proceso isobárico reversible; (b) proceso isotérmico cuasiestático; (c) compresión (adiabática) irreversible; (d) proceso isócoro irreversible; (e) proceso isotérmico reversible; (f) proceso adiabático irreversible.

Capítulo 2

2-2 (a) $5{,}7 \times 10^{-2}$ m^3 kilomol^{-1}; (b) 8,8 kilomol ; (c) 5,3 kilomol .

2-3 (a) $A = P_1^2/RT_1$; (c) 800 K.

2-4 (a) 0,25 m; (b) 500 Tor.

2-5 (a) 456 K.

2-6 0,18 m.

2-7 8,66*d*.

2-9 (a) 300 K; (b) 6,24 m^3 kilomol^{-1}; (c) 750 K, 120 K; (d) 10 m^3; (e) 8 kg.

2-10 (a) 0,308 kilomoles; (b) 9,86 kg; (c) $3,96 \times 10^6$ N m^{-2}; (d) 0,277 kilomol .

2-11 (a) 1 m^3; (b) 150 K; (c) 200 K, 0,67 m^3; (d) 225 K, 0,75 m^3.

2-13 (b) 0,06, 0,22, 0,51.

2-14 (a) $4,87 \times 10^7$ N m^{-2}; (b) $5,10 \times 10^7$ N m^{-2}; (c) $8,31 \times 10^3$ y $8,70 \times 10^3$ J kilomol^{-1} K^{-1}.

2-19 $6,5 \times 10^7$ N m^{-2}.

2-23 (a) $\beta = (v - b)/vT$, $\kappa = (v - b)^2/RTv$.

2-25 $v = v_0 \exp(aT^3/P)$, $a/b = \frac{1}{3}$.

2-26 (a) $L_0\alpha$; (b) $L_0(YA)^{-1}$; (c) $-\Delta\mathscr{F}/\alpha YA$.

2-27 (a) $2,88 \times 10^5$ N; (b) 6 m.

2-29 (a) 0,031 m^3 kilomol^{-1}; (b) 0,042 m^3 kilomol^{-1}.

2-30 (b) 0,270.

2-32 $[(v - b)(vRT + a)]/T[a(v - b) - v^2RT]$.

2-33 (a) $R/(v - b)$; (b) $R/(v - b)$; (c) $[\exp(-a/vRT)](v - b)^{-1}(R + a/vT)$.

2-35 (b) $10^{-12}(6,4 + 3,3 \times 10^{-3}T)$ m^2 N^{-1}; (c) $-3,3 \times 10^{-15}$ m^2 N^{-1} K^{-1}; (d) $5,2 \times 10^{-3}$.

Capítulo 3

3-1 $1,69 \times 10^6$ J.

3-2 $1,91 \times 10^5$ J.

3-3 $-3nRT_1/8$.

3-4 2,03 J.

3-5 1,13 J.

3-6 (b) trabajo en el gas; (c) $8,15 \times 10^4$ J, 0,434 J; (d) 0,4 m^3, $1,44 \times 10^{-6}$ m^3.

3-7 (a) $W = RT \ln[(v_2 - b)/(v_1 - b)] + a[(1/v_2) - (1/v_1)]$; (b) $4,26 \times 10^6$ J; (c) $4,3 \times 10^6$ J.

3-8 (b) $d'W = nR\,dT + nRT\,dP/P$.

3-9 (a) $d'W = -\mathscr{F}L_0(d\mathscr{F}/YA + \alpha\,dT)$; (b) $W_{\mathscr{F}} = -\mathscr{F}L_0\alpha(T_2 - T_1)$; (c) $W_T = -L_0(\mathscr{F}_2^2 - \mathscr{F}_1^2)/2YA$.

3-10 (a) $d'W = -C_C\mathscr{H}\,d\mathscr{H}/T + C_C\mathscr{H}^2\,dT/T^2$; (b) $W_{\mathscr{H}} = -C_C\mathscr{H}^2(1/T_f - 1/T_i)$ (c) $W_T = -(C_C/2T)(\mathscr{H}_f^2 - \mathscr{H}_i^2)$.

3-11 $-3(\mu_0 V + C_C/T)\mathscr{H}_i^2/2$.

3-13 $-2,03 \times 10^3$ J.

3-14 (a) $-3,11 \times 10^5$ J; (b) $-4,32 \times 10^5$ J; (c) 150 K; (d) $1,25 \times 10^5$ N m^{-2}.

3-16 $W_a = 0$, $W_b = 11,2 \times 10^5$ J, $W_c = -8,08 \times 10^5$ J, $W_{abca} = 3,12 \times 10^5$ J.

3-17 (a) 6×10^6 J; (b) en el sentido de las agujas del reloj.

3-18 (a) 2.51×10^{-8} J; (b) en el sentido contrario a las agujas del reloj.

3-19 $C_C\mathscr{H}^2/T$.

3-22 2.8×10^4 J.

3-26 (a) 60 J; (b) se liberan 70 J; ; (c) $Q_{a\text{-}d} = 50$ J, $Q_{b\text{-}d} = 10$ J.

3-27 (a) $\Delta U_{a\text{-}b} = Q_{a\text{-}b} = 100$ J, $\Delta U_{b\text{-}c} = 900$ J, $-\Delta U_{c\text{-}a} = 1000$ J, $W_{a\text{-}b} = Q_{c\text{-}a} = \Delta U_{\text{ciclo}} = 0$, $Q_{\text{ciclo}} = W_{\text{ciclo}} = -500$ J.

3-28 (a) $Q = n[a(T_2 - T_1) + b(T_2^2 - T_1^2) + c(1/T_2 - 1/T_1)]$; (b) $\bar{c}_P = a + b(T_2 + T_1) - c/T_1T_2$; (c) 24,0 $\times 10^3$ y $26,0 \times 10^3$ J kilomol^{-1} K^{-1}.

3-29 (a) 0,589 J kilomol^{-1} K^{-1}; (b) 73,6 J kilomol^{-1} K^{-1}; (c) 1850 J; (d) 37,3 J kilomol^{-1} K^{-1}.

3-30 (a) 118 J; (b) 124 J; (c) 118 J.

3-31 (a) $C = \mathscr{P}\dfrac{dt}{dT}$.

3-32 (b) $1,39 \times 10^4$ J.

3-33 (a) $1,24 \times 10^5$ J; (b) 4000 J; (c) $1,16 \times 10^5$ J.

3-35 (a) $-5,35 \times 10^4$ J; (b) $W_c = -5,25 \times 10^4$ J; (c) $W_d = -0,98 \times 10^3$ J.

3-36 (a) $-3,6 \times 10^5$ J kg^{-1}; (b) $-4,22 \times 10^5$ J kg^{-1}.

Capítulo 4

4-2 (a) *a*.

4-3 (b) $5/[3(T_f + T_i)]$.

4-4 (a) $a = 24,0$ J kilomol^{-1} K^{-1}, $b = 6,9 \times 10^{-3}$ J kilomol^{-1} K^{-2}; (b) $2,03 \times 10^4$ J kilomol^{-1}.

4-7 (a) 27×10^3: $4,02 \times 10^{-2}$; (b) $\frac{5}{2}R$:R; (c) 0,60; (d) casi toda.

4-8 (b) $a + R$.

4-11 (a) $q_{a\text{-}c\text{-}b} = 19\ RT_1/2$, $q_{a\text{-}d\text{-}b} = 17\ RT_1/2$, $q_{a\text{-}b} = 9\ RT_1$; (b) 3 R.

4-16 $\Delta T = (2n_An_B - n_A^2 - n_B^2)a/c_vV(n_A + n_B)2$.

4-18 (a) $a/(c_vv^2)$; (b) $c_vT - 2a/v - RTv/(v - b)$; (c) $[2av(v - b)^2 - RTv^3b]/c_P[RTv^3 - 2a(v - b)^2]$.

4-21 (a) $nc_vT_0/2$; (b) $3T_0/2$; (c) $5,25\ T_0$; (d) $4,75\ nc_vT_0$.

4-22 885 K.

4-23 (a) $W_T = -3.46 \times 10^5$ J, $W_S = -2,5 \times 10^5$ J; (b) $W_T = -3,46 \times 10^5$ J; $W_S = -4,43 \times 10^5$ J.

4-24

Proceso	V_c(m^3)	T_f(K)	W(J)	Q(J)	ΔU(J)
a	32	400	$6,73 \times 10^6$	$6,73 \times 10^6$	0
b	13,9	174	$2,74 \times 10^6$	0	$-2,74 \times 10^6$
c	32	400	0	0	0

4-25 (b)

Proceso	ΔT(K)	ΔV(m^3)	ΔP(atm)	W(J)	Q(J)
T = const	0	22,4	−0,5	$1,57 \times 10^6$	$1,57 \times 10^6$
P = const	273	44,8	0	$2,27 \times 10^6$	$5,68 \times 10^6$
V = const	−438	0	−0,401	0	$-5,45 \times 10^6$
Q = 0	165	−67,2	0,901	$-2,04 \times 10^6$	0
Ciclo	0	0	0	$1,8 \times 10^6$	$1,8 \times 10^6$

Proceso	ΔU(J)	ΔH(J)
T = const	0	0
P = const	$3,41 \times 10^6$	$5,68 \times 10^6$
V = const	$-5,45 \times 10^6$	$-9,09 \times 10^6$
Q = 0	$2,04 \times 10^6$	$3,41 \times 10^6$
Ciclo	0	0

4-26 (a) $T(v-b)^{c_v/R}$ =constante,$(P + a/v^2)(v-b)^{(c_v+R)/R}$ = constante, (b) $W = c_v(T_i - T_f) + (a/v_f - a/v_i)$.

4-30 (a) 900 calorías; (b) 1600 calorías; (c) 300 y 400 calorías.

4-31 (b) reducir T_1.

4-32 $\eta c = T_2/T_1$.

4-33 73 K, 230 K.

4-34 (a) 0,25, 3; (b) 0,167, 5.

4-36 (a) $2,34 \times 10^5$ watt; (b) 5,5; (c) $1,52 \times 10^8$ J; (d) $6,06 \times 10^7$ J.

4-37 13,6

4-38 3,1 watt, aproximadamente 0,3 %.

Capítulo 5

5-1 83,3 K y 166,6 K.

5-3 (a) 12,2 J K^{-1}; (b) $6,06 \times 10^3$ J K^{-1}.

5-4 (a) $Q_{a-b} = 2192$ J, $Q_{b-c} = 10\,966$ J, $Q_{c-d} = -6576$ J, $Q_{d-a} = -5480$ J; (b) $0,996 \times 10^5$ N m^{-2}; (c) $S_{a-b} = 5,54$ J K^{-1}, $S_{b-c} = 11,0$ J K^{-1}, $S_{c-d} = -5,54$ J K^{-1}, $S_{d-a} = -11,0$ J K^{-1}.

5-5 (a) 0; (b) 0,167 J K^{-1}.

5-6 293 J K^{-1}.

5-7 (a) absorbe 1200 J a 300 K, cede 200 J a 200 K; (b) −3 J K^{-1}, −1 J K^{-1}, 4 J K^{-1}; (c) 0.

5-8 (a) 777 J K^{-1}; (b) −777 J K^{-1}.

5-9 (a) 0,171 J K^{-1}; (b) −0,171 J K^{-1}.

5-10 (a) $am \ln(T_2/T_1) + bm(T_2 - T_1)$; (b) $2,47 \times 10^4$ J kilomol^{-1} K^{-1}.

5-13 (a) como máquina; (b) 250R J, −100R J; (c) 0,6; (d) 0,667.

5-15

	ΔS_{cuerpo}(J K^{-1})	ΔS_{fuente}(J K^{-1})	ΔS_u(J K^{-1})
(a)	6.93	−5,0	1,93
(b)	11,0	−6,67	4,33
(c)	−6,93	20,0	13,1

5-16 (a) $\Delta S_{H_2O} = 1300$ J K^{-1}, $\Delta S_{\text{fuente}} = -1120$ J K^{-1}, $\Delta S_u = 180$ J K^{-1}; (b) $\Delta S_{H_2O} = 1300$ J K^{-1}, $\Delta S_{\text{fuente}} = -1210$ J K^{-1}, $S_u = 90$ J K^{-1}.

5-17 290 K, 190 J K^{-1}.

5-20 (c) T_f del apartado (b).

5-22 $-0,555\,RT_1 \leq w_g \leq 0$, $0 \leq \Delta u \leq 0,555\,RT_1$, $0 \leq \Delta S \leq 0,693\,R$.

5-27 No.

Capítulo 6

6-1 (a) $P\kappa v - T\beta v$; (c) 0.

6-2 (a) 3360 J kilomol^{-1} K^{-1}; (b) 0,135.

6-3 (a) R; (b) $R \ln v/v_0$.

6-4 (a) $\Delta S = 3\,aVT + \frac{1}{T}\int P\,dV$ +constante;(c) $\kappa(T)$.

6-7 (a) $-(T\beta - 1)/\kappa$; (c) 0.

6-17 5,68 J K^{-1}.

6-18 (b) $(c_v + R)(T - T_0) + h_0$, $c_P(T - T_0) + h_0$.

6-19 (a) $a + bT - R$; (b) $s = a \ln(T/T_0) + b(T - T_0) - R \ln P/P_0 + s_0$, $h = a(T - T_0) + b(T^2 - T_0^2)/2 + h_0$; (c) $(a - R)(T - T_0) + b(T^2 - T_0^2)/2 + u_0$.

6-20 (a) $3,73 \times 10^6$ J; (b) $1,15 \times 10^4$ J K^{-1}.

6-22 (a) −4,6 J kg^{-1}; (b) −155 J kg^{-1}; (d) 0,394 K.

6-25 (a) $\sim -0,22$ K; (b) 0; (c) $\sim 3,5$ K.

6-26 (a) −253 J; (b) −253 J; (c) −91 J.

6-28 (a) $\eta = 0$, $\mu = -b/c_P$; (b) $\eta = -b/c_v$, $\mu = 0$.

6-29 −2,1 K.

6-30 (a) $\Delta T = 0$, $\Delta s = 1{,}91 \times 10^4$ J kilomol^{-1} K^{-1}; (b) $\Delta T = -146$ K, $\Delta s = 6{,}1 \times 10^3$ J kilomol^{-1} K^{-1}.

6-32 19,3 atm.

6-33 (a) 0,02 K atm^{-1}; (b) 0,098 K atm^{-1}; (c) −0,27 K, 12,3 K.

6-34 35,3 K.

6-38 $(\partial V/\partial M)_{S,T} = MV/C_C nR$

Capítulo 7

7-6 (a) $P(v + A) = RT$, $s = -R \ln (P/P_0) + A'P$; (b) $h = P(A'T - A)$, $u = T(A'P - R)$, $f = RT[\ln (P/P_0) - 1]$; (c) $c_P = PA''T$, $c_v = 2A'P + A''TP - \frac{P^2A'^2}{R} - R$; (d) $\kappa = \frac{RT}{P(RT - AP)}$, $\beta = (R - A'P)/(RT - AP)$; (e) $\mu = (A - A'T)/PA''T$.

7-22 (b) -10^3 J, −50 J K^{-1}, $-1{,}5 \times 10^4$ J, $-1{,}48 \times 10^4$ J, −800 J, 3,6 J K^{-1}.

7-23 (a) $-1{,}35 \times 10^7$ N m^{-2} K^{-1}; (b) 268 atm; (c) $1{,}31 \times 10^6$ N m^{-2} K^{-1}; (d) 24,6 atm.

7-25 (a) 200 K, 1,01 atm; (b) $l_{13} = 0{,}492$ J kilomol^{-1}, $l_{23} = 0{,}328$ J kilomol^{-1}, $l_{12} = 0.164$ J kilomol^{-1}.

7-27 (a) −0,15 K.

Capítulo 8

8-1 (a) $(n_A + n_B)R \ln 2$.

8-2 (a) $\frac{1}{6}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2}$; (b) $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}$, 1 atm; (c) $-1{,}5 + 10^7$ J; (d) $+5 \times 10^4$ J K^{-1}.

8-5 (a) 2; P y T.

8-6 (c) K no es función de P y $K = e^{-\Delta G^\circ/RT}$.

8-7 2.

8-8 (a) $A - T$, % Cd; $B - T$; $C - T$, % Cd; $D - 0$; $E - T$, % Cd; (c) $k = 22\,000$ K kg kilomol^{-1}.

8-10 (a) $1{,}28 \times 10^{-2}$ Tor; (b) 76,3 atm.

8-12 (a) 0,146 J m^{-2}; (b) $\lambda = 0{,}085$ J m^{-2}, $c_A = 6{,}82 \times 10^{-5}$ J m^{-2} K^{-1}, s = $2{,}28 \times 10^{-4}$ J m^{-2} K^{-1}; (c) 2,5 K.

8-13 (a) $d\sigma(A_2 - A_1)$; (b) $\lambda(A_2 - A_1)$.

8-15 (a) $c_{\mathscr{F}} - c_l = l\alpha^2 T/\kappa$, $\alpha = \frac{1}{l}\left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_{\mathscr{F}}$, $\kappa = \frac{1}{l}\left(\frac{\partial l}{\partial \mathscr{F}}\right)_T$; (b) $c_{\mathscr{F}}/c_l = \kappa/\kappa_s$.

8-17 (a) $4{,}2 \times 10^{-2}$ J K^{-1}; (b) 12,6 J; (c) 20,3 J; (d) −7,7 J.

8-18 (c) $\Delta G = -20{,}3$ J, $\Delta H = -7{,}74$ J.

8-19 -228×10^6 J.

8-20 (b) $\frac{du}{3}(V_2 - V_1)$; (c) $\frac{4}{3}\mathbf{u}(V_2 - V_1)$.

8-22 (a) 378 K; (b) $2{,}04 \times 10^{-6}$ y $5{,}14 \times 10^{-6}$ N m^{-2}.

8-24 (a) $b\mathscr{H}/T$.

8-25 (a) −0,815 J; (b) −1,63 J, −1,63 J, 0, −0,815 J; (c) 100 Oe; (d) $7{,}93 \times 10^4$.

8-28 (g) $8{,}00 \times 10^5$ J; (h) $-2{,}02 \times 10^5$ J, −3,96; (i) $5{,}98 \times 10^5$ J; (j) 0,300; (k) $5{,}48 \times 10^5$ J, 0.275.

8-29 (a) 511 720 J kg^{-1}; (b) 162 820 J kg^{-1}.

8-30 (c) $c = 8{,}7$.

Capítulo 9

9-1 (a) $3{,}2 \times 10^{19}$ moléculas; (b) $3{,}2 \times 10^{10}$ moléculas.

9-2 3300 Å.

9-3 (a) $6{,}9 \times 10^{-6}$; (b) igual que (a).

9-4 (a) $1{,}7 \times 10^{-5}$; (b) $2{,}8 \times 10^{-3}$.

9-5 (a) 0,01; (b) $1{,}7 \times 10^{-7}$, $2{,}8 \times 10^{-5}$; (c) $1{,}64 \times 10^{18}$ v_0 moléculas m^{-2} s^{-1}, $9{,}4 \times 10^{20}$ moléculas m^{-2} s^{-1}.

9-6 (a) 20 m s^{-1}, 20 m s^{-1}; (b) 12,5 m s^{-1}, 14,6 m s^{-1}; (c) 10 m s^{-1}, 12,2 m s^{-1}; (d) 10 m s^{-1}, 14,1 m s^{-1}; (e) 11,5 m s^{-1}, 12,7 m s^{-1}.

9-7 (c) $2\,v_0/3$; (d) $0{,}707\,v_0$.

9-8 (b) $3{,}4 \times 10^{20}\,v_0$ moléculas m^{-2} s^{-1}; (c) $4{,}5 \times 10^{24}\,v_0$ moléculas m^{-2} s^{-1}.

9-10 Fuerza por unidad de longitud = $\mathbf{n}'mv^2/2$.

9-11 (a) 1360 m s^{-1}; (b) 2400 K; (c) 0,31 eV.

9-12 (a) $2{,}9 \times 10^{23}$ impactos s^{-1}; 8, 4; (d) 1

9-13 (a) 7,2; (b) $1{,}22 \times 10^{-3}$ atm.

9-14 (a) 2×10^{19} moléculas cm^{-2}; (b) $3{,}3 \times 10^{23}$ impactos s^{-1}; (c) igual que (b); (d) la energía media es aproximadamente 0,1 del calor de vaporización por molécula.

9-15 (a) $9{,}4 \times 10^{-6}$ g cm^{-2} s^{-1}; (b) aproximadamente igual.

9-16 $2{,}77\,V/\bar{v}A$.

9-17 (a) 10^{17} moléculas; (b) $1{,}6 \times 10^{-3}$ Tor.

9-18 $P_l = \frac{P_0}{2}[1 + \exp(-\bar{v}At/2V)]$.

9-20 (b) $v_{cm} \propto P^{1/5}$.

9-21 (a) traslación 3, rotación 3 y vibración $2(3N - 6)$; (b) $9R$, 1,11.

9-23 (a) $1{,}5 \times 10^3$ J; (b) $1{,}36 \times 10^3$ m s^{-1}.

Capítulo 10

10-3 (a) $3{,}2 \times 10^{-19}$ m^2; (b) $5{,}2 \times 10^{-8}$ m; (c) $9{,}6 \times 10^9$ s^{-1}.

10-4 $l \propto P^{-1}$, $z \propto P$.

10-5 (a) 5×10^{-10} m; (b) $7{,}9 \times 10^{-19}$ m^2; (c) $7{,}9 \times 10^5$ m^{-1}; (d) $7{,}9 \times 10^5$ m^{-1}; (e) 0,45; (f) $0{,}88 \times 10^{-6}$ m; (g) $1{,}3 \times 10^{-6}$ m.

10–6 $4{,}4 \times 10^{-5}$ s.

10–7 (a) 3,2; (b) 0,05.

10–8 (a) $3{,}7 \times 10^{3}$; (b) $1{,}35 \times 10^{3}$; (c) $1{,}8 \times 10^{2}$; (d) $1{,}8 \times 10^{3}$; (e) $7{,}4 \times 10^{2}$; (f) $1{,}5 \times 10^{2}$; (g) = 0.

10–9 (a) 6; (b) 6; (c) 6.

10–10 $1{,}2 \times 10^{-10}$ m.

10–11 (a) 10 cm; (b) 61 μA.

10–12 (a) $4{,}9 \times 10^{-10}$ m; (b) 160; (c) 2,7 m s^{-1}; (d) 160; (e) 48.

10–13 (a) $7{,}2 \times 10^{-14}$ s; (b) $7{,}78 \times 10^{-9}$ m, 34 distancias atómicas; (c) 0,2; (d) 632 s.

10–15 4×10^{-4}.

10–16 (a) $\eta/\sqrt{T_{\text{avg}}} = 9.6 \times 10^{-7}$ N s m^{-2} K$^{-1/2}$; (b) $4{,}2 \times 10^{-10}$ m; (c) $2{,}8 \times 10^{-10}$ m, $2{,}1 \times 10^{-10}$ m.

10–17 (a) $\lambda \propto T^{1/2}$; (b) 0,058 J K^{-1} m^{-1} s^{-1}.

10–18 (a) $2{,}52 \times 10^{-4}$ m^2 s^{-1}, $1{,}03 \times 10^{-4}$ m^2 s^{-1}; (b) $D \propto T^{3/2} m^{1/2} P^{-1}$.

10–19 (a) $-1{,}22 \times 10^{25}$ moléculas m^{-3}) m^{-1}; (b) $(2{,}32 \times 10^{23} + 4{,}75 \times 10^{15})$ moléculas s^{-1}; (c) $(2{,}32 \times 10^{23} - 4{,}75 \times 10^{15})$ moléculas s^{-1}; (d) $9{,}50 \times 10^{15}$ moléculas s^{-1}, 0,70 μg s^{-1}.

10–20 (a) $1{,}26 \times 10^{-5}$ N s m^{-2}; (b) $0{,}98 \times 10^{-5}$ m^2 s^{-1}; (c) $9{,}1 \times 10^{-3}$ J m^{-1} s^{-1} K^{-1}.

Capítulo 11

11–3 10^{8}.

11–4 (b) 45, 50, 120, 75, 60, 100.

11–5 (a) 5; (b) 5, 4, 3, 2, 1; (c) 16, 32, 24, 8, 4; (d) 15, 84.

11–6 (a) $6{,}55 \times 10^{8}$; (b) $1{,}52 \times 10^{32}$; (c) 21.

11–8 (b) 2427; (c) 3,68, 1,79, 0,838, 0,394, 0,189, 0,078, 0,035; (d) 7,00.

11–9 (a) 14 macroestados; (d) 2,584, 1,585, 0,877, 0,485, 0,250, 0,135, 0,058, 0,027.

11–10 (b) 6; (c) 36.

11–12 (a) 8 macroestados; (d) 2,278, 1,722, 1,056, 0,667, 0,222, 0,056.

11–13 (d) 2,500, 1,591, 0,955, 0,530, 0,265, 0,114, 0,0378, 0.0075.

11–14 (a) $\delta N_1 = \delta N_2 = 1$; (b) $5{,}55 \times 10^{12}$, $4{,}13 \times 10^{12}$.

11–15 (a) 729; (b) 60; (c) 6ϵ; (d) 126.

11–16 $\mathscr{W}_k$

Macroestados	1	2	3	4	5	6
B-E	45	50	120	75	60	100
F-D	0	0	60	0	12	6
M-B	4 500	2.400	10.800	400	3.840	4 320

$\bar{N}_j$

j	4	3	2	1
B-E	0,744	1,333	2,100	0,822
F-D	0,769	1,385	1,923	0,923
M-B	0,861	1,362	1,694	1,083

11–17 0,423 k_B, 0,797 k_B, 0,539 k_B.

11–18 (b) 0,395 k_B.

11–19 (b) 3; (c) 195; (d) 2,923, 1,385, 0.462, 0.231; (f) $-2.06\, k_B$.

11–21 (b) 12; (c) 2,75, 1,50, 0,75; (e) $-1{,}81\, k_B$.

11–27 (b) 8505; (c) 2,86, 1,43, 0,571, 0,143; (d) $-3{,}4\, k_B$.

11–29 (a) 4×10^{-3} eV, 6,51 k_B; (b) 127 K; (c) $2 + \exp(-23{,}2/T)$; (d) 4×10^{-3} eV, 4,43 k_B, 14,4 K, $1 + 2\exp(-23{,}2/T)$.

11–34 (a) $1 + \exp(-\epsilon/k_BT)$; (b) $[1 + \exp(-\epsilon/k_BT)]^{-1}$, $[1 + \exp(\epsilon/k_BT)]^{-1}$; (c) $N\epsilon[1 + \exp(\epsilon/k_BT)]^{-1}$; (d) $Nk_B \ln[1 + \exp(-\epsilon/k_BT)] + N\epsilon\{T[1 + \exp(\epsilon/k_BT)]\}^{-1}$; (e) $Nk_B(\epsilon/k_BT)^2 \exp(\epsilon/k_BT)[1 + \exp(\epsilon/k_BT)]^{-2}$.

11–35 (a) $E = -\mu\mathscr{H}_0 N/6$, $M = N\mu/3$; (b) $\Delta E = \mu\mathscr{H}_0 N/12$, $\Delta M = 0$; (c) $\Delta M = \mu N/3$.

11–36 (b) $U = 0$, $S = N(\mu\mathscr{H}/2T)\tanh(\mu\mathscr{H}/k_BT) + Nk_B \ln 2\cosh(\mu\mathscr{H}/k_BT)$, $F^* = -Nk_BT \ln 2\cosh(\mu\mathscr{H}/k_BT)$, $M = -N(\mu/2)\tanh(\mu\mathscr{H}/2k_BT)$; (c) $N\tanh(\mu\mathscr{H}/2k_BT)$, $N[1 - \tanh(\mu\mathscr{H}/2k_BT)]$.

Capítulo 12

12–1 $S = Nk\left[\ln V + \frac{3}{2}\ln T + \frac{3}{2}\ln\frac{2\pi mk}{h^2} + \frac{3}{2}\right]$.

12–2 (b) $\mathscr{F} = NkT/A$.

12–3 (a) $C_V = Nk$; (b) $S = Nk\left[2 + \ln\frac{A2\pi mkT}{Nh^2}\right]$.

12–4 (a) $1{,}25 \times 10^{24}$ moléculas; (b) $2{,}6 \times 10^{21}$ moléculas; (c) $5{,}4 \times 10^{18}$ moléculas; (d) $2{,}0 \times 10^{24}$ moléculas.

12–5 (a) 0.83 v_m; (b) 0,83 v_m.

12–6 (a) $2{,}08 \times 10^{-3}$; (b) $8{,}3 \times 10^{-3}$; (c) 9×10^{-9}.

12–8 (a) $v_m = 394$ m s^{-1}; $\bar{v} = 445$ m s^{-1}, $v_{\text{cm}} = 482$ m s^{-1}; (b) 227 m s^{-1}, 719 m s^{-1}, 2270 m s^{-1}.

12–11 (b) $\epsilon_m = kT/2$, $\bar{\epsilon} = 3kT/2$.

12–12 (c) 0.421; (d) 0,079; (e) 0,500; (f) 0,843.

12–13 (c) 0.573; (d) 0,427; (e) 1,00.

12–16 $3{,}6 \times 10^{-3}$ m.

12–17 3,26 s.

12–18 (a) 198 m s^{-1}; (b) 13,5 mg h^{-1}; (c) 118 s.

12–19 (a) 5,81 μg s^{-1}; (b) 3,49 $\times$ 10^{11} moléculas $^{-1}$; 1,17 $\mu\mu$g s^{-1}; (c) 1,36 $\times$ 10^{8} moléculas (d) 3,26 $\times$ 10^{-8} Tor.

12–20 0,086 mm, 2,5 $\times$ 10^{-3} grados.

12–21 (a) 6,34 $\times$ 10^{13} neutrones m^{-3}; (b) 2,63 $\times$ 10^{-7} N m^{-2}.

12–27 (a) 10^{-228}; (b) 1,57 $\times$ 10^{4} K.

12–29 kT.

12–30 (a) $3kT$.

12–31 (a) 12; (b) $9kT$, 1,11.

12–36 (a) 865, 117, 16; (b) 149 $k\theta_{\text{vib}}$.

Capítulo 13

13–2 (a) 246 K; (b) 172 J **kilomol**$^{-1}$ K^{-1}, 24,9 $\times$ 10^{3} J kilomol^{-1} K^{-1}.

13–3 1,12 $\times$ 10^{3} J kilomol^{-1} K^{-1}, 2,66 $\times$ 10^{-3} J kilomol^{-1} K^{-1}.

13–4 $C_V = (6Nk^2/hv_m)T$, $C_V = 3Nk$.

13–5 (c) 2,24 $\times$ 10^{3} m s^{-1}; (d) 292 K, 6,1 $\times$ 10^{12} Hz; (e) 3,69 $\times$ 10^{-10} m, 2,27 $\times$ 10^{-10} m.

13–6 (a) 6,17 $\times$ 10^{-64} J s^4 m^{-3}, 4,8 $\times$ 10^{-11} K s; (b) 7,62 $\times$ 10^{-16} J m^{-3} K^{-4}.

13–7 (c) 10^{-5} m.

13–11 (a) 2,24 $\times$ 10^{18} átomos; (b) 1,66 $\times$ 10^{20} átomos; (c) 2,08 $\times$ 10^{-2} Oe cm^2, 1,54 Oe cm^2.

13–13 $S = N\mu_B\mathcal{H}$ tanh $(\mu_B\mathcal{H}/kT)/T - Nk$ ln 2 cosh $(\mu_B\mathcal{H}/kT)$, $C_V = Nk(\mu_B\mathcal{H}/kT)^2$ tanh $(\mu_B\mathcal{H}/kT)$.

13–14 0,75 v_F, 0,77 v_F, 1,5 v_F^{-1}.

13–16 18,7 $\times$ 10^{-19} J; (c) 1,09 $\times$ 10^{-2} R.

13–17 (a) 1,4 $\times$ 10^{6} m s^{-1}, 1,3 $\times$ 10^{-24} kg m s^{-1}, 6,5 $\times$ 10^{4} K; (b) 8,9 $\times$ 10^{-5}, 6,4 $\times$ 10^{-5}, 2,1 $\times$ 10^{-5}, 8,9 $\times$ 10^{-5}, 8,9 $\times$ 10^{-5}; (c) 3200 K.

13–20 (c) $\epsilon_F/3$.

13–21 (a) 2,13 $\times$ 10^{-5} eV; (b) 2,46 K, 116 m s^{-1}.

13–22 2,81 $\times$ 10^{-11} m^2 N^{-1}; 3,4 $\times$ 10^{-7} K^{-1}.

Indice alfabético

Abierto, sistema, 3
Absoluta, temperatura, 15, 301
Absorbente perfecto, 261
Adiabático, límite, 7, 87
  proceso, 20, 83, 116, 126, 151
Agua, calores de transformación, 98
  ciclo de Carnot, 273
    de Rankine, 273
  constantes críticas, 41
    de van der Waals, 33
  densidad, 22
  diagrama de fases, 37, 40
    de Mollier, 272
  punto de hielo, 14, 226
    triple, 11, 225, 249
    de vapor, 14
Aislado, sistema, 3
Alambre, tensión superficial, 253
  estirado, 46
  trabajo, 76
Ángulo sólido, 296
Aplicaciones a la ingeniería, 269
Aproximación de Stirling, 491
Autodifusión, 339
  coeficiente de, 340

Bajas temperaturas, producción, 267
Barrera de potencial, 469
Bernoulli, ecuación, 104
Boltzmann, constante, 300
Bomba de calor, 134
Bose-Einstein, estadística, 358
  función de distribución, 376
Boyle, ley de, 31
Brillouin, función de, 478
Btu (unidad térmica británica), 91
Calor, de fusión, 97
  de reacción, 227, 260
  de transformación, 96
  equivalente mecánico del, 90
  específico, 93
  flujo de, 86, 154, 259, 336

Calor específico, 93
  a presión constante, 93
  a volumen constante, 93
  de los gases, 124
  de un gas de electrones, 474
  de un gas diatómico, 433
  de un sólido, 312
  de una película superficial, 255
  del cobre, 95
  del mercurio, 95
  diferencias, 125, 188, 284
  ley de Dulong-Petit, 94
  oscilador armónico, 445
  significado geométrico, 115
  teoría clásica, 307
  teoría de Debye, 446
  teoría de Einstein, 444
Calores de transformación, 96, 224
  del agua, 98
  fusión, 97
  sublimación, 97
  vaporización, 97, 98
Calor latente, 96
  en película superficial, 253
Caloría, 91

Calorimetría, 94
Cámara de burbujas, 218
de niebla de Wilson, 217
Cambios de fase, 35, 96, 220
de primer orden, 222
de segundo orden, 222
lambda, 223
trabajo en, 97
Campo gravitatorio, 420
Cantidad de movimiento
en choque con paredes, 298
en transporte molecular, 333
Capacidad calorífica, 93
de película superficial, 255
Capilaridad, 252
Carga, flujo de, 47, 79
pila voltaica, 259
Carnot, ciclo de, 129, 273
Catástrofe del ultravioleta, 457
Celsius, temperatura, 15
Célula de punto triple, 11
ecuación de estado, 47
electrolítica, 258
trabajo en, 78, 258
Cero absoluto, inaccesibilidad, 231, 269
Cerrado, sistema, 3
Choques, elásticos, 297
intermoleculares, 321
Ciclo de Carnot, 129
para el agua, 273
rendimiento térmico, 274
Ciclo de Rankine, 273
con recalentamiento, 276
rendimiento térmico, 276
Clausius, desigualdad de, 167
enunciado del segundo principio, 160
Clausius-Clapeyron, ecuaciones, 224
Cobre, calor específico, 95
compresibilidad del, 52
dilatación cúbica del, 52
Coeficiente, de autodifusión, 340
de compresibilidad, 54
de dilatación cúbica, 51
de dilatación lineal, 52
de eficiencia, 134, 162
de Joule, 121
de Joule-Thomson, 122
de presión termomolecular, 315
de viscosidad, 330
Coeficientes del virial, 34
Colisiones elásticas, 297
con pared estacionaria, 297
con pared móvil, 302
frecuencia de, 328
y cantidad de movimiento, 298
Compresibilidad, adiabática, 182
coeficiente de, 54
del cobre, 52
del mercurio, 53
isotérmica, 54
Conducción metálica, 328
Conservación de la energía, 101
Constante, de Boltzmann, 300
de equilibrio termodinámico, 279
de Planck, 348
de Stefan-Boltzmann, 263
universal de los gases, 29
Constantes críticas,
de un gas de van der Waals, 56
tabla, 41
Constantes de un gas de van der Waals, 32
Conversión, factores de (ver cubierta)
Coordenadas polares, 291
Cristales paramagnéticos, 264
Cuasiestático, proceso, 19
Cuerpo negro, 261
entropía, 263
función de Gibbs, 264
función de Helmholtz, 263
ley de Planck, 262
radiación del, 261, 855
Curie, constante de, 462
ley de, 47, 267, 462
Curva, de inversión, 124, 192
de magnetización, 463
isoentálpica, 125

Dalton, ley de, 66, 305
Debye, ley T^3 de, 454
temperatura de, 452
teoría de los calores específicos, 446
Degeneración, de niveles energéticos, 349
orden de, 351
Denominador integrante, 196
Densidad, 4
de corriente, 329
de energía cinética, 300
de energía espectral, 456
de energía radiante, 261

Densidad molecular, 294, 296
reducida, 175
Derivadas, forma normal, 173
parciales, 48
de segundo orden, 61
relaciones entre, 58
Desigualdades de Clausius, 167
Desmagnetización isoentrópica, 268
Dewar, vaso, 9
Diagrama de fases,
de sustancia que se contrae al solidificarse, 36
de sustancia que se expande al solidificarse, 37
de un gas de van der Waals, 33
de un gas ideal, 30
de un líquido, 48
de un sólido, 48
del agua, 40
del hielo, 45
Diagrama de flujo, máquina térmica, 133
de Mollier, 271
para el agua, 272
Diagramas *T-S*, 153
flujo de calor en, 154
Diámetro molecular, 289
tabla, 335
Diatérmico, límite, 8
Dieléctrico, trabajo en un, 78
Dieterici, ecuación de estado, 68
Diferencia entre calores específicos, 125, 188, 284
Diferenciales, exactas, 60
inexactas, 80, 89
Difusión, 321, 338
Dilatación cúbica, coeficiente de, 51, 52
de un gas ideal, 51
del cobre, 52
del mercurio, 53
Dilatación lineal, coeficiente de, 52
Dióxido de carbono, temperatura de inversión, 193
Distancia entre moléculas, 289
Distribución de Maxwell-Boltzmann, 407
de velocidades moleculares, 407
gausiana de velocidades, 414
Drude, teoría de, 328
Dulong-Petit, ley de, 94

Ebullición, 43
Ecuación, barométrica, 425
característica, 211
de Bernoulli, 104
de Gibbs-Duhem, 278
de Hirn, 320
de Sackur-Tetrode, 407
de supervivencia, 324
Ecuación de la energía, 114
de un gas ideal, 122
Ecuaciones condicionales, 247
método de Lagrange, 485
de Clausius-Clapeyron, 224
integración de las, 225
de estado, 28
de Dieterici, 68
de la energía radiante, 263
de un alambre estirado, 46
de un gas de electrones, 476
de un gas ideal, 28, 297, 390
de un líquido, 55, 190
de un sólido, 190
de una película superficial, 47, 281
de van der Waals, 32, 318
del paramagnetismo, 47, 266
en célula electrolítica, 47
ley de Curie, 47, 267, 462
virial, 34
Ecuaciones de Gibbs-Helmholtz, 212
ecuación generalizada, 214
Tds, 180
Einstein, temperatura de, 444
teoría de los calores específicos, 444
Electrones, recorrido libre medio, 326
gas de, 312, 469
libres, 312, 469
ecuación de estado, 476
propiedades termodinámicas, 469
Electronvolt, 302
Energía, conservación de la, 101
de Fermi, 471
ecuación de la, 114
estados de, 346
interna, 85, 186, 389
libre, 207
niveles de, 346
potencial de un sistema, 100
potencial magnética, 264, 499
principio de equipartición, 305, 426
radiante, 261
superficial, 253
superficie de, 114
total de un sistema, 100, 103

Energía cinética, 99
de un sistema de partículas, 300, 306
densidad de, 300
molecular media, 301
Energía interna, 85
de un gas de van der Waals, 187
de un gas ideal, 186
de sistema de partículas, 308
expresión estadística, 389
Energía radiante, 261
ecuación de estado, 263
Energía total, 100, 103
de un sistema de partículas, 307
en un sólido, 312
expresión estadística, 392
magnética, 264
molecular media, 307
Entalpía, 96, 116
de un gas ideal, 185
expresión estadística, 392
magnética, 265
y punto triple, 97
Entropía, 143, 371
aumento de, 157
de un gas de electrones, 475
de un gas de van der Waals, 187
de un gas ideal, 185
de un líquido, 190
de un sólido, 190
de una película superficial, 256
del cuerpo negro, 263
del universo, 153, 157
en procesos reversibles, 151
en procesos irreversibles, 154
en sistema aislado, 158
en sistema magnético, 267
en sistemas multivariables, 198
específica, 150
expresión estadística, 389, 392
interpretación estadística, 371
tercer principio, 229
Enunciado de inaccesibilidad, 231
Equilibrio, estable, 216
mecánico, 19
metastable, 216
neutro, 222
químico, 19
térmico, 19
termodinámico, 19, 279
Equilibrio de fases, 243
ecuaciones condicionales, 247
Equilibrio, potencial químico, 247
Equiparación de la energía, 305, 426
Equivalente mecánico del calor, 90
Escala práctica internacionad de temperaturas, 17
Esfera de exclusión, 319
Espacio de velocidades, 409
Específico, calor, 93
valor de variable extensiva, 4
Espectro, de frecuencias, 447
de velocidades, 418
Estadística termodinámica, 288
de Bose-Einstein, 358
de Fermi-Dirac, 364
de Maxwell-Boltzmann, 368
Estados, correspondientes, 58
de energía, 346
Expansión libre, 82
Experimento, de Joule-Gay-Lussac, 121
de Joule-Thomson, 122
de Zartman y Ko, 417
Extensiva, variable, 4

Factores de conversión (ver cubierta)
Factoriales, 489
Fahrenheit, temperatura, 16
Fases, equilibrio de, 243
regla de las, 248
transiciones, 35, 220
Fenómenos de transporte, 330
Fermi, energía de, 471
nivel de, 471
Fermi-Dirac, estadística, 364
función de distribución, 381
Flujo, de calor, 86, 154, 259, 336
de carga, 47, 79, 260
estacionario, 101, 123
molecular, 292, 331, 339
procesos de, 101
Fonón, 450
Fotón, 455
Fracción molar, 238
Frecuencia de colisión, 328
natural, 446
Fuente térmica, 96
Fuerza motriz, 269
Fuerzas intermoleculares, 318
de van der Waals, 318
Función clásica, 383
de Bose-Einstein, 376
de Brillouin, 478

Función de distribución, 376, 493
de Fermi-Dirac, 381
de gas bidimensional, 437
de gas ideal monoatómico, 405
de Gibbs, 208
de Helmholtz, 207
de Maxwell-Boltzmann, 384
de partición, 387
de trayectoria, 81, 89
de un gas de electrones, 476
de un gas de van der Waals, 210
de un gas ideal, 209, 214
de una película superficial, 255, 282
de velocidades, 408
de velocidades vectoriales, 412
del cuerpo negro, 263
disminución de la, 207
específica de gas ideal, 209
expresión estadística, 390
gamma, 490
Fusión, calor de, 97

Gas, calor específico, 124
conductividad térmica, 336
constante universal, 29
de electrones, 312, 469
de fonones, 450
de fotones, 455
de van der Waals, 32, 318
diatómico, 66, 433
difusión, 321, 338
ideal, 30, 121, 297
vapor, 42
viscosidad, 330
Gas de electrones, 312, 469
barrera de potencial, 469
ecuación de estado, 476
propiedades termodinámicas, 469
Gas de van der Waals,
coeficiente de compresibilidad, 67
coeficiente de dilatación cúbica, 68
curva de inversión, 192
diferencia entre calores específicos, 188
ecuación de estado, 32, 318
energía interna, 187
entropía, 187
función de Helmholtz, 210
fuerzas intermoleculares, 318
ley de los estados correspondientes, 58
propiedades, 187
Gas superficie P-v-T, 30
temperatura de inversión, 192
Gas ideal, 30, 121, 125
compresibilidad de un, 54
dilatación cúbica de un, 51
ecuación de estado, 28, 297, 390
en máquina térrmica, 133
energía interna, 187
entalpía, 185
entropía, 185
función de Gibbs, 209
función de Helmholtz, 209
monoatómico, 402
propiedades, 185
superficie P-v-T, 30
temperatura termodinámica, 195
trabajo, 75
y campo gravitatorio, 420
Gay-Lussac, experimento de, 121
Germanio, termómetro de resistencia, 8
Gibbs, función de, 208
paradoja de, 278
regla de las fases, 248
Gibbs-Duhem, ecuación, 278
Gibbs-Helmholtz, ecuaciones, 212
Gota líquida, presión de vapor, 256
presión real del vapor, 257
Grados de libertad, 248, 426

Haz molecular, 416
Helio, constantes críticas, 41
constantes de van der Waals, 33
densidad reducida, 175
punto lambda, 38
superficie P-v-T, 45
temperatura de inversión, 193
transición lambda, 223
viscosidad, 334
Helmholtz, función de, 207
Hielo, diagrama de fases, 40
punto de, 14
Hirn, ecuación de, 320

Inaccesibilidad adiabática, 200
Inalcanzabilidad del cero absoluto, 231, 269
Incremento de entropía, 152
Inflexión, punto de, 56
Ingeniería, aplicaciones, 269
Intensiva, variable, 4

Inversión, punto de, 124
curva de, 124, 192
de población, 468
Irreversible, proceso, 20
trabajo, 82
Isobárico, proceso, 20, 31, 115, 117, 152
trabajo, 75
Isocórico, proceso, 20, 31, 115, 118, 152
trabajo, 75
Isoentálpica, curva, 125
Isoentrópico, proceso, 151, 198
Isotérmico, proceso, 20, 31, 75, 118, 151, 198
trabajo, 75, 259

Joule, experimento de, 121
Joule-Thomson, experimento de, 122

Kelvin-Planck, enunciado del segundo principio, 161
Kelvin recíproco, 51
Kelvin, temperatura, 15
Kilomol, 4

Lagrange, métodos de los multiplicadores indeterminados, 485
Lambda, punto, 46
transición, 223
Laplace, transformadas de, 490
de Boyle, 31
de Curie, 47, 267, 462
de Dalton, 66, 305
de Dulong-Petit, 94
de la conservación de la energía, 101
de las atmósferas, 425
de los estados correspondientes, 58
de Planck, 262
de Rayleigh-Jeans, 457
de Stefan, 263, 459
de Stefan-Boltzmann, 263, 459
de Wien, 457
del desplazamiento de Wien, 478
T^3 de Debye, 454
Límite, 3
adiabático, 7, 87
diatérmico, 8
metalúrgico, 275
Líquido,
diferencia entre calores específicos, 191
ecuación de estado, 55, 190
entropía, 190
Líquido, propiedades, 189
saturado, 39
sobrecalentado, 218
sobrenfriado, 217
superficie P-v-T, 48

Macroestados, 352
Macronivel, 402
Macroscópicas, propiedades, 2
Magnetismo, 47, 264
capacidad calorífica, 465
ecuación de estado, 47, 266, 462
energía potencial, 264, 465
energía total, 264
entalpía, 265
entropía, 267, 466
interpretación estadística, 459
ley de Curie, 47, 267
sistemas multivariables, 196
temperaturas negativas, 467
trabajo, 76
Magnetón de Bohr, 469
Máquina, alternativa de vapor, 275
frigorífica, 134
térmica, 132
Maxwell, ecuaciones, 215
Maxwell-Boltzmann, distribución de velocidades, 407
estadística, 368
función de distribución, 384
Medio ambiente, 3
Mercurio, calor específico, 95
compresibilidad del, 53
constantes de van der Waals, 33
dilatación cúbica del, 53
Metales, conducción en, 328
gas de electrones, 312
resistencia eléctrica, 330
resistividad, 329
Microestados, 352
Microscópicas, propiedades, 2
Módulo de Young, 46
Moléculas, colisiones con pared, 297
choques entre, 321
diámetro, 289
diatómicas, 310
distancia entre, 289
energía cinética, 300
esfera de exclusión, 319
flujo de, 292, 331, 339
haz de, 416

Moléculas presión media, 297
tipo dumbbell, 309
velocidad, 290
Mollier, diagrama, 271
Momento de saturación magnética, 462
magnético, 459, 499
Multiplicadores indeterminados, 485
Multivariables, sistemas, 196

Nernst, teorema, 229
Nivel de Fermi, 471
Niveles de energía, 346
degenerados, 349
Número de Avogadro, 289
de ocupación, 352, 357
Números cuánticos, 349

Oersted, 463
Ondas, de compresión, 302
elásticas, 446
estacionarias, 347
Orden de degeneración, 351
Oscilador lineal cuantificado, 428, 445
Paradoja de Gibbs, 278
Paramagnetismo, 47, 264, 499
ecuación de estado, 47, 266
energía potencial, 264
energía total, 264
entalpía, 265
entropía, 267
interpretación estadística, 459
ley de Curie, 47, 267
sistemas multivariables, 196
trabajo, 76
Pauli, principio de exclusión, 364
Película superficial, 47
calor específico, 255
calor latente, 253
ecuación de estado, 47, 281
entropía, 256
función de Helmholtz, 255, 282
trabajo, 79
Pila Daniell, 260
Planck, constante de, 348
ley de radiación, 262
tercer principio, 227
Platino, termómetro de resistencia, 8, 17
Poise, 331
Potencial químico, 239
expresiones del, 243
Potenciales termodinámicos, 211
fuerzas conservativas, 214
sistemas multivariables, 213
Presión, 5, 299
crítica, 41, 56
de radiación, 261
de vapor, 39, 42, 250
recalentado, 42
saturado, 42
en gas de electrones, 476
media, 297
parcial, 66, 305
reducida, 57
total, 66, 250
y gota líquida, 256
Primer principio de la Termodinámica, 85
forma analítica, 88
forma general, 99
Principio cero de la Termodinámica, 7
Principio, de Carathéodory, 200
de equipartición de la energía, 305, 426
de exclusión de Pauli, 364
del aumento de entropía, 157
Principios de la Termodinámica, 85, 142, 227
Probabilidad termodinámica, 355
en estadística Bose-Einstein, 362
en estadística clásica, 397
en estadística Fermi-Dirac, 366
en estadística Maxwell-Boltzmann, 369
Proceso, 19
adiabático, 20, 84, 116, 126, 151
cíclico, 62, 81, 90
cuasiestático, 19
espontáneo, 219
isobárico, 20, 31, 115, 152
cambios de fase, 43
coeficiente de dilatación, 49
trabajo, 75
isocórico, 20, 31, 75, 115, 152
isoentrópico, 151, 198
desmagnetización, 268
sistemas multivariables, 198
isotérmico, 20, 31, 118, 151
irreversible, 20, 82, 154
reversible, 20, 74, 151
Proceso isobárico, 20, 31, 115, 152
isotérmico, 20, 31, 118, 151
compresibilidad, 54
sistemas multivariables, 198

Proceso isotérmico, trabajo, 75, 259
Procesos de flujo, 101
  flujo estacionario, 101
  tobera, 103
  turbina, 103
Producción de bajas temperaturas, 267
Propiedades, macroscópicas, 2
  microscópicas, 2
  termodinámicas, 62, 388
Punto, crítico, 41
  de hielo, 14, 226
  de inflexión, 56
  de inversión, 124
  de vapor, 14
  lambda, 46
  triple, 11, 14, 225, 249
    calores de transformación, 97
    célula, 11
    del agua, 11, 225
    equilibrio de fases, 249
    tabla, 38
    y entalpía, 97
Puntos fijos, 17
  tabla de, 17

Radiación, del cuerpo negro, 261, 455
  presión de, 261
Radio de exclusión, 323
Rankine, ciclo de, 273, 276
  temperatura, 16
Rayleigh-Jeans, ley de, 457
Reacción, calor de, 227, 260
Recorrido libre medio, 321, 324
  electrónico, 326
  tabla, 335
Recuento estadístico, 356
Regla de las fases, 248
  con reacciones químicas, 250
  sin reacciones químicas, 248
Relaciones de Maxwell, 215
Rendimiento térmico, 132
  en ciclo de Carnot, 274
  en ciclo de Rankine, 275
  límite del, 162
Resistencia eléctrica, 330
Resistividad de un metal, 329
Reversible, proceso, 20, 151
  trabajo, 74, 83

Sackur-Tetrode, ecuación, 407
Saturado, líquido, 39
  vapor, 39, 42
Sección eficaz de choque, 321
  macroscópica, 323
  microscópica, 323
Segundo principio de la Termodinámica, 142
  enunciado de Clausius, 160
  enunciado de Kelvin-Planck, 161
Sistema, 3, 352
  abierto, 3
  aislado, 3, 158
  cerrado, 3
  invariante, 248
  monovariante, 248
Sistemas multivariables, 196
  ciclo de Carnot, 199
  ecuación de la entropía, 198
  expresiones estadísticas, 393
  paramagnético, 46, 196
  potencial termodinámico, 213
  principio de Carathéodory, 200
  sólido, 55, 189
  superficies isoentrópicas, 198
  superficies isotérmicas, 198
Solidificación, 44
Sólido, 55
  calor específico, 312, 444, 446
  diferencia entre calores específicos, 191
  ecuación de estado, 190
  energía total, 312
  entropía, 190
  gas de electrones, 312
  propiedades, 189
  superficie P-v-T, 48
Stefan, ley de, 263, 459
Stefan-Boltzmann, constante de, 263
  ley de, 263, 459
Stirling, aproximación de, 491
Sublimación, 44
  calor de, 97
Suma de estados, 387
Superficie de energía, 114
  de un gas ideal, 123
Superficies, isoentrópicas, 198
  isotérmicas, 198
Superficies P-v-T
  agua, 40
  gas de van der Waals, 33
  gas ideal, 30
  helio, 45

Superficies líquido, 48
  sólido, 48
  sustancia que se contrae al solidificarse, 36
  sustancia que se expande al solidificarse, 37
Sustancia de trabajo, 131
  pura, propiedades, 183

Tabla Internacional del vapor, 91
Temperatura, absoluta, 15, 301
  característica, 430
  Celsius, 15
  centígrada, 15
  crítica, 40
  de Debye, 452
  de Einstein, 444
  de inversión, 192
  de referencia, 17
  del punto de hielo, 14
  del punto de vapor, 14
  del punto triple, 14
  empírica, 10, 193
  en puntos fijos, 17
  escala práctica internacional, 17
  Fahrenheit, 16
  gradiente de, 336
  Kelvin, 15
  Rankine, 16
  reducida, 57
  termodinámica, 15, 144
    determinación, 193
Temperaturas negativas, 467
Tensión superficial, 252, 253
Teorema de Nernst, 229
Teoría, cinética, 288
  clásica de calores específicos, 307
  de Debye de los calores específicos, 446
  de Drude, 328
  de Einstein de los calores específicos, 444
Tercer principio de la Termodinámica, 227
Termodinámica, clásica, 2
  estadística, 2, 288
  probabilidad, 355
Termometría, de gas a volumen constante, 9
  de gas ideal, 13
  de resistencia, 12
  termopar, 8
Termómetro, de gas a volumen constante, 9
  de resistencia de Germanio, 8
Termómetro, de resistencia de Platino, 8, 17
Termopar, 8
Termoscopio, 7
Tiempo libre medio, 328
Tobera, 103
Trabajo, adiabático, 84
  al eje, 101
  de configuración, 81
  dependiente de la trayectoria, 81
  disipativo, 81, 90
  en cambio de fase, 97
  en célula electrolítica, 78, 258
  en película superficial, 79
  en proceso irreversible, 82
  en proceso reversible, 74, 83
  en un dieléctrico, 78
  expansión libre, 82
  externo, 73
  isobárico, 75
  isocórico, 75
  isotérmico, 75, 259
  magnético, 76
Transformadores de Laplace, 490
Transición lambda, 223
Turbina, 103, 275

Valor molar específico, 4
Valores específicos de variables extensivas, 4
Van der Waals, constantes, 32
  constantes críticas, 56
  ecuación de estado, 32, 318
  gas de, 32
  superficie P-v-T, 33
Vapor, 42
  presión de, 39, 250
  punto de, 14
  recalentado, 42, 275
  saturado, 39, 42
  sobrenfriado, 216
Vaporización, calor de, 97, 98
Variable, de estado, 3
  específica, 4
  extensiva, 4
  intensiva, 4
Variables reducidas, 57
Variación de entropía, tercer principio, 229
  de la cantidad de movimiento, 298
Varianza, 248
Vaso Dewar, 9

Velocidad, cuadrática media, 301
de un fluido, 101
distribución gausiana, 414
función de distribución, 408
gradiente de, 331
más probable, 410
media, 295
molecular, 29 0
relativa, 303
Virial, coeficiente, 34
ecuación de estado, 34
Viscosidad, coeficiente de, 330
de un gas, 330

Volumen, crítico, 40
específico, 4
reducido, 57

Wien, ley de, 457
ley de desplazamiento de, 478
Wilson, cámara de niebla, 217

Young, módulo de, 46

Zartman y Ko, experimento, 417
Zustandssumme, 387

Las constantes expuestas a continuación están basadas en los valores registrados por B. N. Taylor, W. H. Parker y D. N. Langenberg en *Reviews of Modern Physics 41* (1969); 375. Este artículo contiene un mayor número de dígitos y las correspondientes incertidumbres de desviación normal.

Número de Avogadro, N_A	$6{,}0222 \times 10^{26}$ moléculas kilomol^{-1}
Constante de Boltzmann, k	$1{,}3806 \times 10^{-23}$ J K^{-1} $8{,}6171 \times 10^{-5}$ eV K^{-1}
Constante de los gases, R	$8{,}3143 \times 10^{3}$ J kilomol^{-1} K^{-1} $8{,}2056 \times 10^{-2}$ m^3 atm kilomol^{-1} K^{-1}
Temperatura del punto triple del agua, T_3	273,16 K = 0,01°C
Presión atmosférica normal, P	$1{,}01325 \times 10^{5}$ N m^{-2} 760 Torr
Volumen específico normal del gas ideal, v	22,4136 m^3 kilomol^{-1}
Carga electrónica, e	$1{,}6022 \times 10^{-19}$ C
Masa del electrón, m	$9{,}1096 \times 10^{-31}$ kg
Magnetón de Bohr, μ_B	$9{,}2741 \times 10^{-24}$ A m^2
Constante de Faraday	$9{,}6487 \times 10^{7}$ C kilomol^{-1}
Constante de permeabilidad, μ_0	$4\pi \times 10^{-7}$ H m^{-1}
Constante de permitividad, ϵ_0	$8{,}8542 \times 10^{-12}$ C^2 N^{-1} m^{-2}
Velocidad de la luz, c	$2{,}9979 \times 10^{8}$ m s^{-1}
Constante de Planck, h	$6{,}6262 \times 10^{-34}$ J s^{-1}
Constante de Stefan-Boltzmann, $\frac{\sigma c}{4}$	$5{,}6696 \times 10^{-8}$ W m^{-2} K^{-4}
Unidad de masa atómica. uma	$1{,}6605 \times 10^{-27}$ kg
Aceleración normal de la gravedad, g	9,80665 m s^{-2}

1 ft = 0,3048 m

1 lb = 4,4482 N

1 ft^3 = 0,028 m^3

1 lb ft^{-3} = 16,02 kg m^{-2}

1 Caloría (Termoquímica) = 4,1840 J

1 Caloría (Tabla internacional del vapor) = 4,1868 J

1 Btu = 1 055 J

1 ft-lb = 1,356 J

1 eV = $1{,}0622 \times 10^{-19}$ J

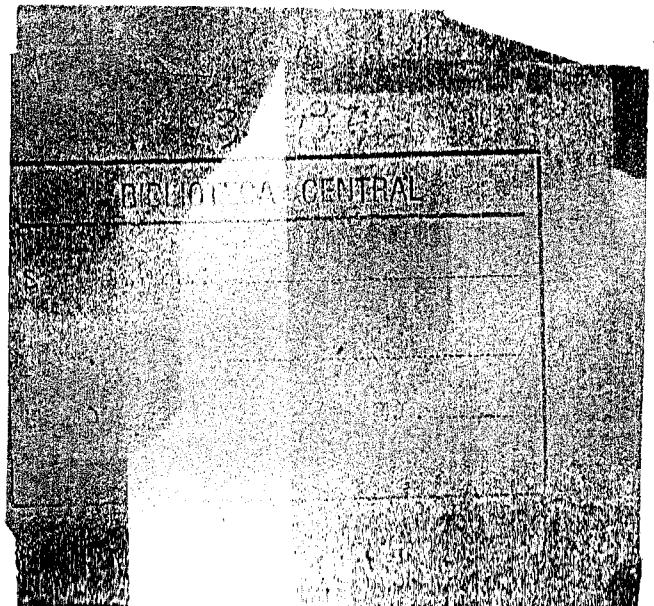
1 Torr = 133,3 N m^{-2}

1 lb in^{-2} = $6{,}895 \times 10^{3}$ N m^{-2}

$e = 2{,}7183$ $\quad e^{-1} = 0{,}3679$ $\quad e^{3} \simeq 20$

$\pi = 3{,}1416$ $\quad \sqrt{\pi} = 1{,}7725$ $\quad \pi^{2} = 9{,}8696$

$\ln 2 = 0{,}6932$ $\quad \ln x = 2{,}303 \log x$



26 ABR 1996
Si 15 JUL 1994
05 AGO 1994
TOI 02 SET 1994
01 SET 1995
22 FEB 1996
21 MAR 1996
2 ABR 1996
17 ABR
26 ABR 1996
02 MAY 1996
MAY 1996
23 MAY 1996
23 AGO. 1996