Resumen de Termometría y Termodinámica

Física 1 - S.Gil - UNSAM

R. Boyle

S. Carnot

L. Boltzmann

R. Classius

Termometría.

La temperatura se mide en el sistema SI en grados Celsius (centígrado). Mientras que las temperaturas absolutas se realizan en grados Kelvin, la relación entres ambas es:

$$T\ [K] = T[^0C] + 273.15 \tag{1}$$

La escala Celsius se relaciona con la escala Fahrenheit por:

$$T[^0C] = \frac{5}{9} \cdot \left(T[^0F] - 32\right) \tag{2}$$

Expansión térmica: En general cuando se calienta una barra de un sólido, su longitud aumenta. Este hecho físico se resume en las siguientes relaciones:

$$\Delta L = L(T) - L(T_0) = L(T_0) \cdot \left(\alpha \cdot (T - T\ )\right) \tag{3}$$

o bien

$$\frac{dL}{L} = \alpha \cdot dT \tag{4}$$

Aquí, ***L(T)*** es la longitud de la barra a la temperatura ***T,***. α es el coeficiente de dilatación térmico característico de cada sustancia.

Similarmente, el volumen, tanto para un sólido como para un liquido, en general aumenta siguiendo la relación:

$$V(T) = V(T_0) \cdot \left(\beta \cdot (T - T\ )\right) \tag{5}$$

Aquí $\boldsymbol{\beta}$ es el coeficiente de expansión volumétrica.

Para el caso de sólidos isótropos y homogéneos, es fácil probar que el coeficiente de dilatación de área es 2.$\boldsymbol{\alpha}$ y el volumétrico $\boldsymbol{\beta}$ = 3.$\boldsymbol{\alpha}$.

Gases y Vapores: Es importante diferenciar lo que entendemos por *gas* y un *vapor*. Un vapor es una sustancia volátil, similar a un gas que se encuentra en contacto con su líquido. Por ejemplo, imaginemos que tenemos agua en un recipiente con un pistón y un manómetro. Repentinamente expendimos el pistón y observaremos que la presión del manómetro disminuye y luego vuelva a su valor inicial, como se indica en la figura 1.

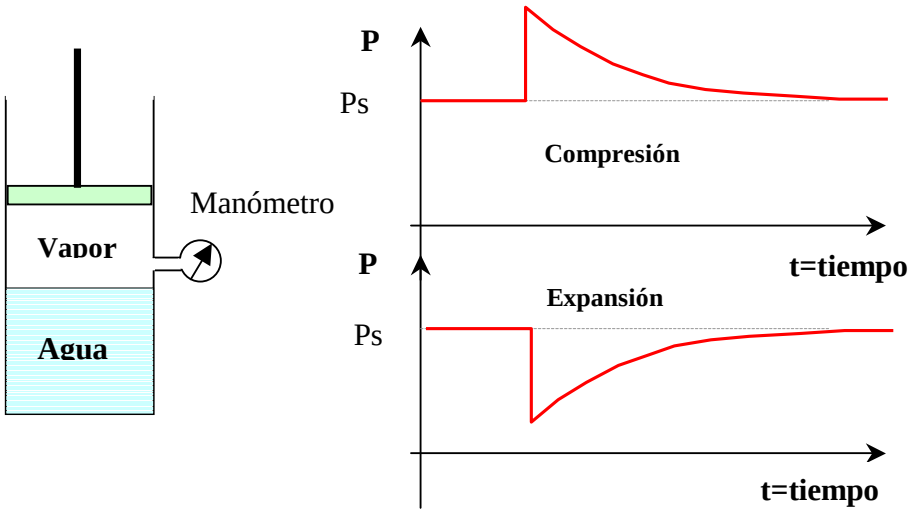


Figura 1. Comportamiento de un vapor.

Si se comprime el pistón la presión aumenta y luego de nuevo regresa a su valor inicial. El valor de la presión de equilibrio es una función sólo de la temperatura y no depende del volumen que ocupa el vapor. Como veremos este comportamiento es muy distinto al de los gases ideales. En general decimos que tenemos un vapor cuando es posible licuar al mismo por simple compresión. Por el contrario, no es posible licuar un gas por simple compresión. Para licuar un gas es preciso enfriar al mismo por debajo de una temperatura llamada temperatura crítica, T_c. En otras palabras, cuando $T>T_c$ se tiene un gas y cuando $T<T_c$ se está en presencia de un vapor. Esto se ilustra en la figura 2. Si un vapor, está a una presión mucho menor que su presión de vapor, es decir si estamos

lejos de la saturación, es posible describir su comportamiento en forma aproximada por la ecuación de estado de un gas.

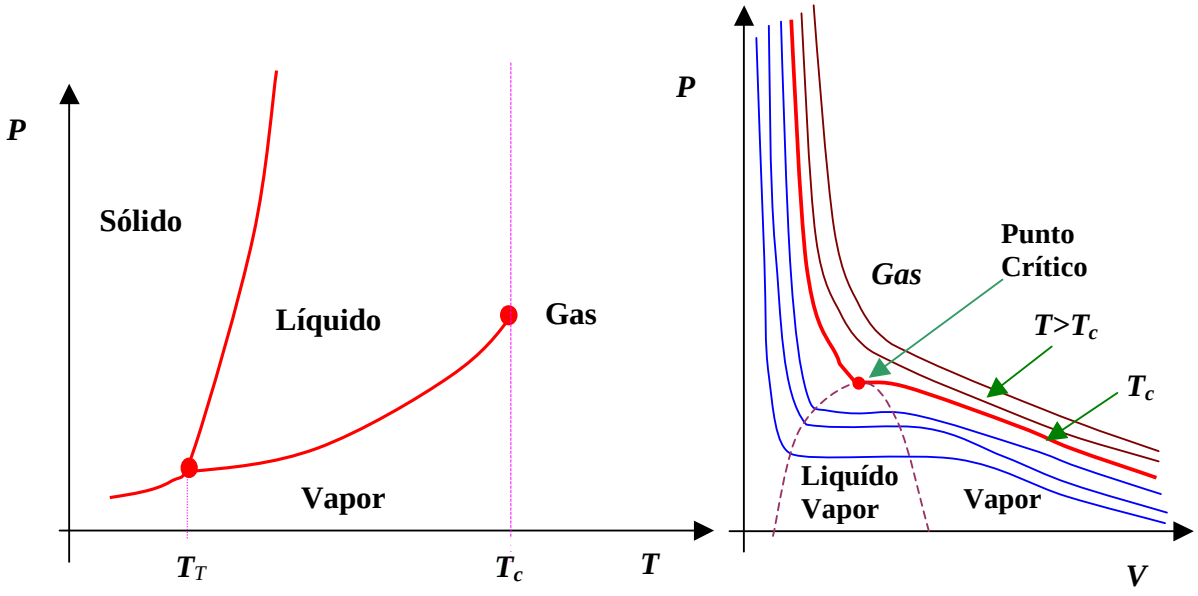


Figura 2. Diagrama esquemático de los distintos estado de una sustancia pura. A la izquierda, representamos P en función de *T*. Los ejes coordenados representan la presión y temperatura. Las líneas continuas representan estados de equilibrio en la que pueden existir dos o más fases de dicha sustancia. A la derecha, representamos *P* en función de *V*. Los punto de las isotermas de $T<T_c$, describen las propiedades del vapor. Dentro de la campana, coexisten las dos fase, liquido y vapor. El punto de la isoterma crítica en el que coexisten el líquido y el vapor se llama punto crítico. El valor de la presión y volumen (para 1 mol) definen los valores de Presión Crítica (P_c)y Volumen Crítico (V_c).

Presiones Absolutas y manométricas: En muchos situaciones prácticas, los manómetros no miden la presión absoluta de un gas en un recipiente, sino la diferencia de presión entre el recipiente y en medio externo, que por lo general está a presión atmosférica. En este último caso, decimos que dicho manómetro mide la presión manométrica. Lógicamente, la presión absoluta será $P=P_{manom}+P_0$, siendo P_0 (=1At) la presión atmosférica en la unidades correspondientes.

Gases ideales

La mayoría de los gases reales a presiones moderadas ($P \leq 5$ bar) y temperaturas no muy altas ($T \leq 1000$ K) tienen un comportamiento similar.
Las leyes que rigen este comportamiento *común* determinan las características de un paradigma para estos sistemas que se conoce ***como Gas Ideal***.

- **Ley de Boyle:** Si la temperatura ***T*** del gas se mantiene constante y se comprime el mismo, la presión es inversamente proporcional al volumen, o sea:

$$P.V=constante. \tag{1}$$

- **Ley de Charles y Gay-Lussac:** Si la presión de un gas se mantiene constante, al calentar un gas ideal el volumen varía según la siguiente relación:

$$\frac{V}{T} = constante. \tag{2}$$

La temperatura involucrada en esta relación es la temperatura absoluta. De hecho, esta relación puede usarse para definir la escala de temperaturas absolutas.

- **Ley de Avogadro:** A iguales condiciones de presión y temperatura, volúmenes iguales de gas contienen el mismo número de moléculas. Dicho de otro modo la ley de Avogadro dice que para un dado valor de *P* y *T* el volumen *V* de un gas ideal es proporcional al número ***N*** de moléculas en el mismo. O sea:

$$V \propto N \tag{3}$$

para ***T*** y ***P*** constantes.

- **Mol:** El mol se define para una sustancia pura (esto es una sustancia constituida por un solo tipo de molécula, por ejemplo agua, alcohol, cobre, etc.) como la cantidad de masa que contiene un número de moléculas igual al número de Avogadro, $\boldsymbol{N_A}$= 6.023 x 10^{23}. La masa en gramos de un mol es numéricamente igual a su peso molecular *M.* Así el número de moles *n* de una masa *m* de esa sustancia será:

$$n = \frac{m}{M} \tag{4}$$

el número ***N*** de moléculas en esta masa será:

$$N = n \cdot N_A = \frac{m}{M} \cdot N_A \tag{5}$$

Según la Ley de Avogadro, un mol de cualquier gas tendrá a una temperatura y presión fijas el mismo volumen. Equivalentemente el volumen de un gas, a una dada presión y temperatura, será proporcional al número de moles del mimo. En particular en condiciones "normales de presión y temperaturas" (CNPT) definidas estas como *T*=0ºC y *P*= 1Atmosfera= 101325 Pa, el volumen de todos los gases ideales es:

$$V_{mol}\,(\text{CNPT})=22.4\ l \tag{6}$$

- **Ecuación de estado de los gases ideales:** El conjunto de las leyes anteriores de los gases ideales puede resumirse de la siguiente manera

$$\frac{P \cdot V}{T} = k_B \cdot N \tag{7}$$

donde $\boldsymbol{k_B}$ es una constante universal conocida como la constante de Boltzmann, su valor es:

$$k_B = 1.38\ 10^{-23}\ \text{J/K} \tag{8}$$

En términos del número de moles del gas la ecuación de estado de una gas ideal se puede escribir como:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \tag{9}$$

donde R ($=k_B.N_A$) es también una constante universal, llamada la constante universal de los gases ideales. Su valor depende de las unidades usadas. No es necesario recordar su valoren cada sistema de unidades, ya que el mismo puede se fácilmente obtenido en cualquier sistema de unidades, recordando que para condiciones CNPT el volumen de un mol de gas es 22.4 l, por lo tanto usando la siguiente expresión:

$$R = \left(\frac{P \cdot V}{T}\right)_{CNPT} \tag{10}$$

R puede ser calculada conociendo los valores de P, V_{mol} y T en el sistema de unidades de interés. De este modo resulta: R=8.314 *J/mol.K*=1.987 *cal/mol.K*=0.08206 *l.At/mol.K*=8.314 *Pa.m3/mol.K*.

Teoría cinética de los gases

Las hipótesis básicas de esta teoría son:

- ✓ Los gases están constituidos de moléculas en constante movimiento y chocando *elásticamente* entre ellas y con las paredes del recipiente que los contiene.

- ✓ La presión sobre las pareces se deben a estas colisiones.

Bajo estas hipótesis se puede demostrar, usando las leyes de la dinámica[1-4] que:

$$P \cdot V = \frac{1}{3} \cdot N \cdot \mu \cdot \overline{v^2} = \frac{2}{3} \cdot N \cdot \overline{E_k} \tag{11}$$

Aquí $\boldsymbol{\mu}$ es la masa de la molécula de gas $\overline{v^2}$ es el cuadrado de la velocidad cuadrática media, $\overline{E_k}$ es la energía cinética media de las moléculas. Comparando con la ecuación de estado, es inmediato asociar:

$$\overline{E_k} = \frac{3}{2} \cdot k_B \cdot T \tag{12}$$

La expresión (12) es una manifestación del *principio de equipartición de la energía* que establece que asociado a cada grado de libertad de la molécula tenemos y para cada término cuadrático en la energía *1/2* $k_B.T$. De este modo para moléculas diatómicas tendremos 5 grados de libertad (3 de traslación y 2 de rotación). *La energía interna* de la misma será:

$$U = \frac{5}{2} \cdot N \cdot k_B \cdot T = \frac{5}{2} \cdot n \cdot R \cdot T \tag{13}$$

Para moléculas con *f* grados de libertad tendremos:

$$U = \frac{f}{2} \cdot N \cdot k_B \cdot T \,. \tag{14}$$

La capacidad calorífica molar a volumen constante se define como, $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,1\,mol}$, por lo tanto:

$$C_V = \frac{f}{2} \cdot N_A \cdot k_B = \frac{f}{2} \cdot R \tag{15}$$

También se define la capacidad calorífica molar a presión constante C_p como el calor necesario para incrementar en un grado Kelvin la temperatura de un mol de gas a presión constante ($C_p=(dQ/dT)_{P,1\,mol}$). Se demuestra que para gases ideales se cumple que:

$$C_p = C_V + R = (1 + \frac{f}{2}) \cdot R \,. \tag{15'}$$

El coeficiente adiabático $\gamma = C_p/C_v$, para los gases ideales viene dado por:

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = 1 + \frac{2}{f} \,.$$

Ley de Graham de difusión: Esta ley describe la velocidad de difusión de gases a través de membranas porosas y establece una relación entre las velocidades de difusión (*R*) para distintos gases, dada por:

$$\frac{R1}{R2} = \frac{\overline{v_1}}{\overline{v_2}} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}} \tag{16}$$

Aquí *Ri* es la velocidad de escape de una dada molécula *i*, M_i es la masa molecular de la especie en cuestión.

Ley de distribución de Maxwell-Boltzmann: La teoría cinética predice que la distribución de velocidades en un gas viene dada por la siguiente expresión:

$$dN = 4 \cdot \pi \cdot N \cdot \left(\frac{\mu}{2 \cdot \pi \cdot k_B \cdot T}\right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{\mu \cdot v^2}{2 \cdot k_B \cdot T}} \cdot v^2 \cdot dv \tag{17}$$

Donde $\mu = \boldsymbol{M/N_A}$ es la masa de la molécula. dN es el número de moléculas con velocidad con velocidades entre v y $v+dv$. N es el número total de moléculas. A partir de esta expresión es fácil encontrar la velocidad más probable (v_{MP}), la velocidad media ($<v>$) y la velocidad cuadrática media (v_{rms}), según (17):

$$v_{MP} = \sqrt{\frac{2 \cdot R \cdot T}{M}} = 128.95 \cdot \sqrt{\frac{T}{M}} \quad [m/s] \tag{18}$$

$$< v > = \sqrt{\frac{8 \cdot R \cdot T}{\pi \cdot M}} = 145.51 \cdot \sqrt{\frac{T}{M}} \quad [m/s] \tag{19}$$

$$v_{rms} = \sqrt{\frac{3 \cdot R \cdot T}{M}} = 157.94 \cdot \sqrt{\frac{T}{M}} \quad [m/s] \tag{20}$$

Donde T es la temperatura absoluta y M la masa de un mol expresado en gramos. Además vale:

$$v_{MP} \leq \; < v > \; \leq v_{rms} \tag{21}$$

Camino libre medio: En un gas las moléculas chocan con la paredes del recipiente y entre ellas mismas. La distancia promedio entre dos colisiones consecutivas viene dado por:

$$\lambda = \frac{k_B \cdot T}{2\sqrt{2} \cdot \pi \cdot \sigma \cdot P} \tag{22}$$

aquí $\boldsymbol{\sigma}$ es la sección transversal de choque de la molécula (o sea su área transversal). P la presión del gas. Para el aire, a 20ºC tenemos:

$$\lambda[m] = \frac{6.0795 \times 10^{-3}}{P[Pa]} \tag{23}$$

Asimismo el número promedio de choques por unida de tiempo será:

$$\frac{dN_{choques}}{dt} = \frac{8 \cdot \pi \cdot N_A \cdot \sigma \cdot P}{\sqrt{M \cdot R \cdot T}} \tag{24}$$

Gases Reales: La ecuación de estado de los gases ideales, Ec.(9), es aplicable a los gases siempre y cuando los mismo se encuentren a presiones moderadas (P<4 At), temperaturas considerablemente mayores a la temperatura de condensación o evaporación ($T >> T_{ev}$). A grandes presiones y temperaturas cercanas a la de evaporación es necesario introducir modelos más complejos para describir el comportamiento de los gases. Si para un mol de un gas real, graficamos el cociente de $P.V/RT$ que designamos con la letra z (Factor de Compresibilidad) en función de P como se ilustra en la Fig. 3,

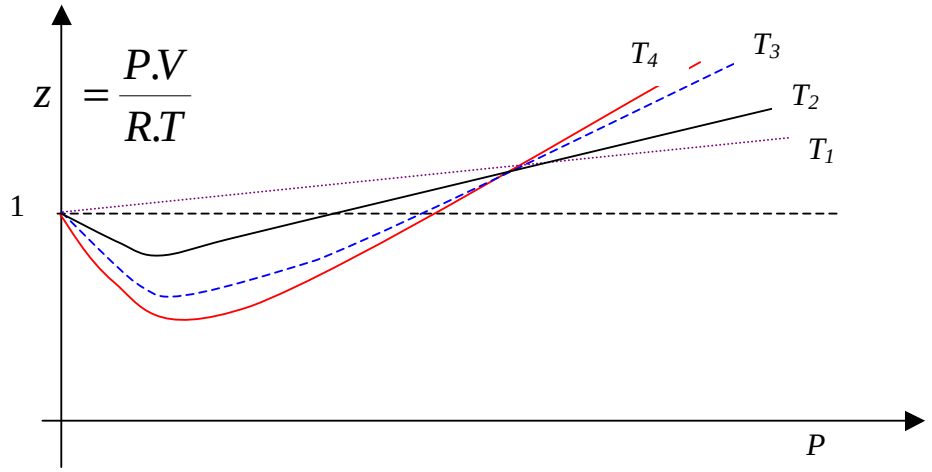


Figura 3. Diagrama esquemático del comportamiento de gases reales a altas presiones. Las distintas curvas corresponden a diferentes temperaturas con $T_1>T_2>T_3>T_4$.

Si bien existen varia maneras de describir el comportamiento de los gases reales, una de las formas más comunes, es usar el factor de compresibilidad, cuyo valor depende del gas en cuestión, su presión y temperatura, de la siguiente forma[4,13]:

$$P \cdot V = n \cdot z \cdot R \cdot T \ . \tag{25}$$

Otra ecuación comúnmente usada para describir los gases reales es la ecuación de Van der Waal:

$$\left(P + n^2 \cdot \frac{a}{V^2} \right) \cdot (V - n \cdot b) = n \cdot R \cdot T \tag{26}$$

donde a y b son dos parámetros que dependen de gas que se usa. Esta ecuación también puede escribirse en la forma de la ecuación de estado de Berthelot:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \cdot \left(1 + \frac{9}{128} \cdot \frac{P \cdot T_c}{P_c \cdot T} \cdot \left(1 - 6 \frac{T_c^2}{T^2} \right) \right) = n \cdot z \cdot R \cdot T \ , \tag{27}$$

que claramente tiene la misma forma que la Ec.(25). T_c y P_c en esta expresión son los valores de la temperatura y presión crítica (Ver Fig. 2). Los coeficientes de estas ecuaciones como las tablas de los factores de compresibilidad están tabulados.[4,13]

Ley de estados correspondientes: Si expresamos la ecuación de estado en término de los parámetros reducidos, definidos como el cociente entre el parámetro correspondiente y su valor crítico (ver Fig. 2), o sea:

$$\theta \equiv \frac{T}{T_c}, \qquad \pi \equiv \frac{P}{P_r}, \quad \upsilon \equiv \frac{V}{V_c}$$

es posible escribir la ecuación de estado (25) o (26) en una forma que es válida para todos los gases. En particular la expresión (25) se transforma en:

$$\pi \cdot \upsilon = n \cdot \zeta \cdot R \cdot \theta \ .$$

donde el coeficiente ζ de compresibilidad reducido, tiene una variación con π que es universal para todos los gases.

Calor y capacidad calorífica: Cuando dos sistemas a diferentes temperaturas se ponen en contacto se transfiere energía en forma de calor del sistema más caliente al más frío. El calor es energía en tránsito de un objeto a otro asociada con una diferencia de temperatura o un cambio de fase. Las unidades que se usan para medir esta energía (calor) son las mismas que para otras forma de energía, por ejemplo en el sistema SI es el Joule (*J*). En la práctica también se utilizan otras unidades, en particular la *caloría* (*cal*) que se define como la cantidad de energía requerida para aumentar la temperatura de un gramo de agua en un grado centígrado (de 14.5ºC a 15.5ºC). La relación entre caloría y Joule se conoce como el *equivalente mecánico del calor*:

$$1 \ cal = 4.1868 \ J \ . \tag{25}$$

Cuando se transfiere una cantidad de calor ***ΔQ*** a un cuerpo de masa ***m***, su temperatura se elevará en ***ΔT***, estando estas magnitudes relacionadas por:

$$\Delta Q = c \cdot m \cdot \Delta T \ . \qquad . \tag{26}$$

Donde ***c*** es el calor especifico por unidad de masa de la sustancia de la que está hecha el cuerpo. A veces es útil definir la capacidad calorífica molar *C* (15) como la cantidad de calor necesaria para elevar en un grado la temperatura de un mol de una dada sustancia:

$$C = c \cdot M \ . \tag{27}$$

También se define el calor de transformación (fusión, evaporación, combustión, etc.) por unidad de masa como el calor necesario para realizar la transformación en cuestión a temperatura constante de la unidad de masa. Así el calor asociado con la fusión o evaporación de una masa *m* de una dada sustancia será:

$$\Delta Q_f = L_f \cdot m \qquad \text{y} \qquad \Delta Q_{ev} = L_{ev} \cdot m \tag{28}$$

Donde L_f y L_{ev} definen el calor latente de fusión y evaporación respectivamente.

Termodinámica: Definimos un *sistema* como una parte de universo que aislamos para su estudio. El resto del universo que rodea a nuestro sistema lo llamamos su medio ambiente o simplemente *medio*.
El sistema puede o no intercambiar energía u materia con su medio. Decimos que un sistema esta aislado si no intercambia ni masa ni energía con su medio. En caso que lo haga el sistema es abierto.
Las propiedades de un sistema quedan determinadas si en un dado instante conocemos el valor las variable microscópicas que definen sus estado (*variables de estado* o *coordenadas generalizadas*). Por ejemplo en un gas ideal de un solo elemento estas coordenadas serían: *P*, *V* y *T* (el número de moles *n* queda determinada por la ecuación de estado).
Los grados de libertad de un sistema es el mínimo número de estas coordenadas generalizadas que caracterizan o definen el sistema. Decimos que un sistema está en *estado estacionario* cuando sus coordenadas generalizadas (P, T, etc.) no varían en el tiempo. Cuando en un sistema aislado, el valor de sus coordenadas generalizadas son las mismas en todo el sistema y no cambian con el tiempo decimos que el sistema está en *equilibrio termodinámico*. Cuando las variables termodinámicas de un sistema varían en el tiempo, se dice que el sistema está efectuando un *proceso*. Si el proceso es tal que en cada instante las coordenadas generalizadas son las mismas para todo el sistema, decimos que el sistema esta efectuando un proceso *cuasiestático* . Si el proceso es cuasiestático y el valor de las coordenadas generalizadas del sistema sólo difieren infinitesimalmente de aquellas de su entorno, decimos que el sistema está realizando un proceso *reversible*. En caso contrario, el sistema sufre un proceso *irreversible*. En un proceso reversible el sistema evoluciona por sucesivos estados de equilibrio, de modo tal que si se varían infinitesimalmente las variables del medio se puede revertir el proceso. Se ve de la misma definición que solo es posible representar en un gráfico de coordenadas generalizadas la evolución de un proceso reversible, ya que para uno irreversible no es posible definir el valor de las coordenadas para todo el sistema. Algunos procesos reversibles de interés son los siguientes:

- Proceso Isobárico: es cuando la presión permanece constante a lo largo del mismo.
- Proceso Isocórico: es cuando el volumen permanece constante.
- Proceso Isotérmico: es cuando la temperatura permanece constante.
- Proceso Adiabático o Isoentrópico: es cuando no hay intercambio de calor entre el sistema y su medio.

Calor y trabajo asociados a un proceso.

Primera Ley de la Termodinámica: La energía se conserva, o sea que si se entrega calor ***Q*** a un sistema, esta energía se invertirá en aumentar su energía interna U y en realizar trabajo, esto es:

$$U_{inicial} + Q = U_{final} + W \tag{29}$$

o bien

$$\delta Q = dU + \delta W \tag{30}$$

donde W representa todas las formas de transferir energía distintas de calor. La convención de signos es: Q entregado al sistema es *positivo* y al igual que el trabajo realizado por el sistema. En la última expresión se uso un símbolo distinto para representar el incremento diferencial de calor y trabajo (δ) del que se uso para designar la diferencial de energía interna (d). Esto refleja el hecho físico de que tanto el trabajo realizado por el sistema como la cantidad de calor que se entrega al mismo para ir de un estado A a otro B dependen de tipo de proceso por el cual se va de A a B, esto es δQ y δW dependen de la trayectoria que siga el sistema entre estos dos puntos. Sin embargo la variación de energía interna no depende del camino seguido entre A y B sino sólo de estos dos punto. En el lenguaje matemático decimos que dU es una diferencial exacta (esto es $\boldsymbol{U}$ es una variable de estado y efectivamente existe una función $U(T,V,P,..)$ que depende del estado del sistema) mientras que δQ y δW son diferenciales inexactas (no existen funciones Q y/0 W que son funciones del estado del sistema). El trabajo realizado por un sistema en una expansión viene dador por:

$$\delta W = P \cdot dV \tag{31}$$

Gráficamente este trabajo viene dado por el área bajo la curva en el diagrama P-V (Figura 3). Se ve además que el trabajo para ir de un estado A a otro **B** depende de la trayectoria seguida por el sistema en concordancia con el hecho de que el calor no es una variable de estado.

Segundo principio de la termodinámica: El primer principio de la termodinámica solamente es una enunciación incompleta de la termodinámica, por ejemplo el calor siempre fluye desde el objeto más caliente al más fría y nunca en la dirección opuesta, aunque este proceso está permitido por la primera ley. Igualmente se sabe que no es posible transformar calor enteramente en trabajo, sin embargo la primera ley no lo impide. El principio físico que complementa la primera ley es la segunda ley de la termodinámica. Existen múltiples formas de enunciar esta ley:

- El calor fluye espontáneamente de un cuerpo caliente a otro frío
- La energía calórica (Calor) no puede transformarse enteramente en trabajo mecánico.
- No es posible construir una máquina térmica que funcione con solo una fuente de calor.
- Los sistemas naturales, evolucionan a estados de equilibrio, llevando al sistema de estados de mayor desorden.
- No es posible construir una maquina térmica que tenga 100% de eficiencia.

Sin embargo, todos estos enunciados son equivalentes, al de Clausius:

- *la entropía **S** del universo permanece constante o aumenta*, esto es:

$$\Delta S \geq 0 \tag{32}$$

El cambio de entropía entre dos estado **A** y **B** de un sistema se calcula eligiendo una trayectoria cualquiera *reversible* que lleve al sistema del estado **A** al **B** y calculando la integral:

$$\Delta S_{AB} = \int_A^B \left[\frac{dQ}{T}\right]_{Reversible} \tag{33}$$

Es crucial en esta última expresión que la trayectoria sea *reversible*, de otro modo este cálculo no da la variación de entropía. Es fácil demostrar que para un ciclo ΔS=0, por lo tanto la entropía es una *variable de estado*.

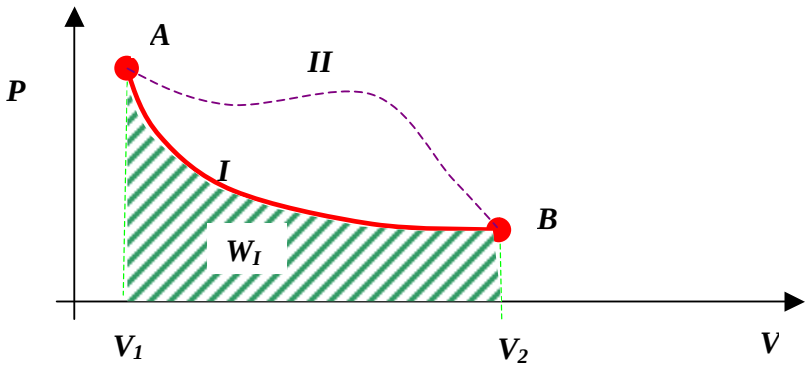
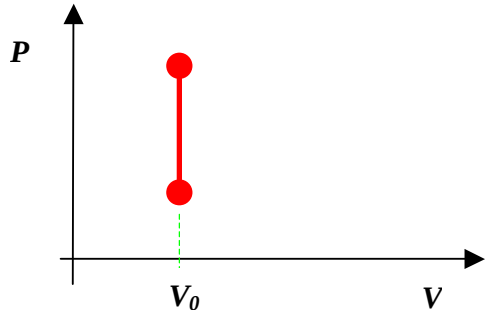


Figura 3: Trabajo realizado por el sistema para ir del estado **A** a otra **B** por dos trayectoria distintas I y II. Se ve que el trabajo para ir de **A** a **B** depende de la trayectoria. Por lo tanto el trabajo, al igual que el calor, no son variables de estado.

Cálculo de los cambios de entropía: Cuando un sistema realiza una cambio de sus variables termodinámicas (P, V, T, N, etc.) o coordenadas generalizadas, decimos que el sistema realiza un proceso, por ejemplo desde un estado A a otro B el cambio de entropía ΔS_{AB} sólo depende de los estados A y B y no del camino particular que el sistema pueda seguir (ya que la entropía es una función de estado). Sin embargo, la expresión (33) sólo es aplicable a *procesos reversibles*. Por lo tanto, en la práctica lo que debemos hacer para calcular un cambio de entropía entre dos estados A y B, es buscar un camino reversible que efectivamente lleve al sistema de A a B en forma reversible y en lo posible por un proceso simple de calcular. Usando dicho camino, que puede no ser el que en realidad el sistema siga, calculamos el valor de ΔS_{AB} usando la expresión (33). Nótese que el camino que en realidad el sistema puede haber realizado para ir de A a B pudo haber sido un proceso irreversible, sin embardo como la entropía es una función de estado, el procedimiento prescripto aquí es adecuado para evaluar el cambio de entropía.

Procesos particulares:

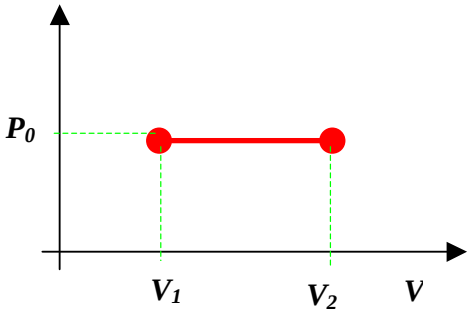
1. **Procesos Isocórico**: (Volumen constante)



$$\delta W = 0$$
$$\delta Q = dU = m \cdot c_V \cdot dT$$
$$dS = m \cdot c_V \cdot \frac{dT}{T} = n \cdot C_V \cdot \frac{dT}{T}$$
$$\Delta S = n \cdot C_V \cdot \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) = n \cdot C_V \cdot \ln\left(\frac{P_f}{P_i}\right) \qquad (34)$$

Figura 4: Proceso Isocórico.

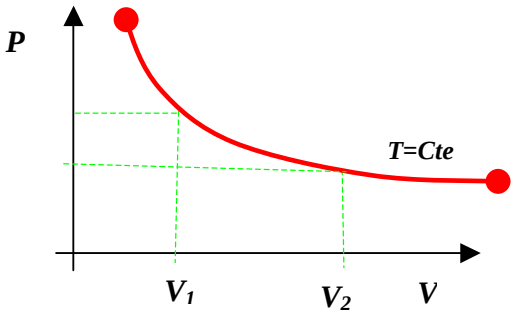
2. **Procesos Isobárico**: (Presión constante)



$$\delta W = P_0 \cdot dV$$
$$\delta Q = m \cdot c_P \cdot dT$$
$$dU = m \cdot c_V \cdot dT$$
$$dS = n \cdot C_P \cdot \frac{dT}{T}$$
$$\Delta S = n \cdot C_p \cdot \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) = n \cdot C_p \cdot \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) \qquad (35)$$

Figura 5: Proceso Isocórico.

3. **Procesos Isotérmico**: (Temperatura constante)

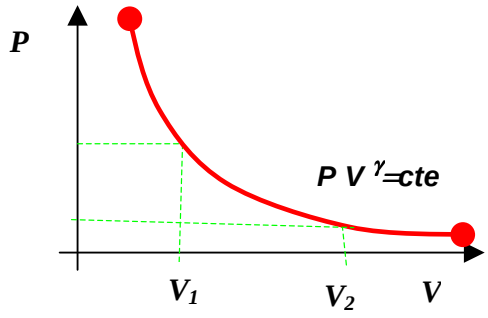


$$\delta W = \delta Q = nRT \cdot \frac{dV}{V} = -nR\frac{dP}{P}$$
$$dU = 0$$
$$dS = n \cdot R \cdot \frac{dV}{V}$$

$$\Delta S = n \cdot R \cdot \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) = n \cdot R \cdot \ln\left(\frac{P_f}{P_i}\right) \qquad (36)$$

Figura 6: Proceso Isotérmico.

Procesos Adiabático o Isoentrópico: (Sin intercambio de calor)



$$dS = 0 \qquad \text{y} \qquad \delta Q = 0$$

$$P \cdot V^{\gamma} = \text{cte.} \qquad \text{y} \qquad T \cdot V^{\gamma-1} = cte.$$

$$dU = -\delta W = n \cdot C_V \cdot dT = n \cdot \frac{R}{\gamma - 1} \cdot dT$$

$$\Delta W_{rev} = \left(P_f \cdot V_f - P_i \cdot V_i\right) / (\gamma - 1)$$

$$\Delta W_{rev} = n \cdot \frac{R \cdot T_{ini}}{\gamma - 1} \cdot \left[1 - \left(\frac{P_{fin}}{P_{ini}}\right)^{(\gamma-1)/\gamma}\right] \qquad (37)$$

Figura 7: Proceso adiabático.

Maquinas térmicas - Teoremas de Carnot

Una de las consecuencias de la segunda ley es que no es posible fabricar una maquina térmica con una sola fuente de calor, por lo tanto para operar una máquina térmica se requieren al menos dos fuentes térmicas una fría a la que el sistema entrega la energía no transformada en trabajo, el calor (***Q***$_f$), y otra caliente de donde el sistema toma calor (***Q***$_c$). El trabajo realizado por este dispositivo será:

$$W = Q_c - Q_f \qquad (38)$$

Sadi Carnot, demostró a principios del siglo XIX los siguientes teoremas que dan los límites teóricos de la eficiencia de las maquinas térmicas. La eficiencia de una maquina térmica se define como:

$$\eta = \frac{W}{Q_c} = \frac{Q_c - Q_f}{Q_c} \qquad (39)$$

- **Teorema 1:** Todas las máquinas térmicas reversibles que operen entre las mismas temperaturas ***T***$_c$ y ***T***$_f$ tienen la misma eficiencia, igual a su vez a la eficiencia de una máquina ideal de Carnot, eso es:

$$\eta = \frac{T_c - T_f}{T_c} \qquad (40)$$

- **Teorema 2:** De todas las máquinas térmicas que operen entre las mismas temperaturas T_c y T_f las máquinas reversibles son la que tienen mayor eficiencia. O sea:

$$\eta_{irr} \leq \eta_{rev} = \frac{T_c - T_f}{T_c} \tag{41}$$

Refrigeradores y bombas de calor

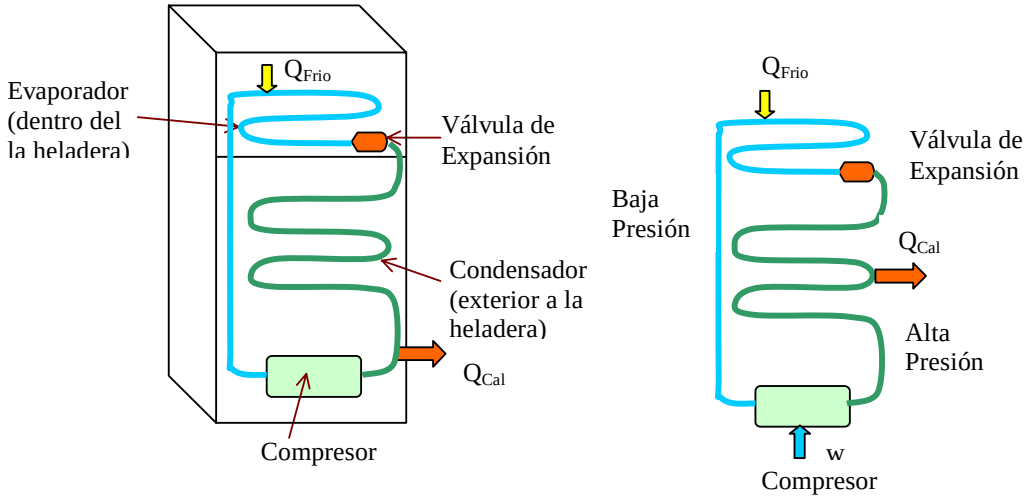


Figura 8: Componentes básicas de un refrigerador domestico.

Uno de los dispositivos más útiles y convenientes que se desarrollaron en las postrimerías del siglo IXX fue sin duda el refrigerador. Este invento tuvo particular importancia para el desarrollo de la moderna ganadería e industria frigorífica en la Republica Argentina hacia fines del siglo IXX y le posibilito uno de los desarrollos económicos más vertiginosos que conoció la historia. La idea básica de cómo funciona un refrigerador la podemos comprender fácilmente cuando nos aplicamos desodorante en aerosol en las axilas. Aun cundo el tubo de desodorante esté a temperatura ambiente, al aplicarnos el mismo indefectiblemente sentiremos una sensación característica de frío. La razón de esta caída de temperatura se debe a que el gas en el tubo esta presurizado, al salir a exterior (junto con el liquido desodorante) el mismo sufre una expansión, al pasar de una presión mayor (interior) a otra menor (exterior). Este proceso de enfriamiento por expansión es la base del funcionamiento de un refrigerador. El efecto Joule-Thomson toma en cuenta las características fundamentales de este proceso. En forma esquemática, un compresor comprime un gas (vapor), el vapor (usualmente Freón) como consecuencia de la compresión, se calienta y aumenta su presión. El mismo pasa por un circuito que esta fuera del recinto de la heladera, el condensador, donde se enfría, cediendo calor al medio (Q_{cal}). Durante este proceso el vapor al enfriarse se condensa a su fase líquida, pero mantiene la presión alta. El condensador termina en una válvula de expansión, que esta dentro de la heladera, y se conecta con el circuito del evaporador, también dentro del la heladera, generalmente rodeando al congelador, de mayor diámetro y baja presión. El circuito del evaporador termina en el compresor. En la válvula de expansión el líquido sufre una fuerte descompresión, pasando de unas 5 a 10 At a 1 At aproximadamente. En este proceso el liquido se evapora y se enfría (como en el caso del tubo de desodorante). Este proceso de evaporación y

expansión es muy endotérmico, de modo que se absorbe calor del medio, enfriándose el evaporador. Este es el proceso de enfriamiento propiamente dicho. El vapor retorna al compresor y se repite el ciclo.

(optativo) Potenciales Termodinámicos - Entalpía y Energía libre (optativo)

Según sea las características del proceso en estudio a veces es útil trabajar con las siguientes funciones termodinámicas, también llamadas potenciales termodinámicos:

- **Energía** $U(S,V,N)$ con las siguientes propiedades:

$$T = \left(\frac{\partial U(S,V,N)}{\partial S}\right)_V \qquad \boldsymbol{y} \qquad P = -\left(\frac{\partial U(S,V,N)}{\partial V}\right)_S \tag{42}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \tag{43}$$

Esta última expresión es un ejemplo de relaciones de Maxwell que resulta de la igualdad de las segundas derivadas cruzadas, o sea: $\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}\right) = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S}\right)$.

Si el sistema esta formado por varios componentes, cuyos números de moléculas por unidad de volumen son $\boldsymbol{N_i}$, con i denotando la especie $\boldsymbol{i}$, los potenciales químicos asociado a cada componente se definen como:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial N_i}\right)_{S,V} \tag{44}$$

♣ **Entalpía** H(S,P,N) definida como:

$$H(S,P,N) = E(S,V,N) - P \cdot V \tag{45}$$

$$T = \left(\frac{\partial H(S,P,N)}{\partial S}\right)_{\boldsymbol{P}} \qquad \boldsymbol{y} \qquad V = -\left(\frac{\partial H(S,P,N)}{\partial P}\right)_T \tag{46}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = -\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \tag{47}$$

esta función termodinámica es particularmente útil cuando se trabaja a presión constante, ya que el término $P.V$ representa la energía necesaria para crear el volumen que ocupan los cuerpos del sistema.

- **Energía Libre de Helmholtz**, *F(T,V,N)* definida como:

$$F(T,V,N) = E(S,V,N) - T \cdot S \tag{48}$$

$$S = -\left(\frac{\partial F(T,V,N)}{\partial T}\right)_V \quad \text{y} \quad P = -\left(\frac{\partial F(T,V,N)}{\partial V}\right)_T \tag{49}$$

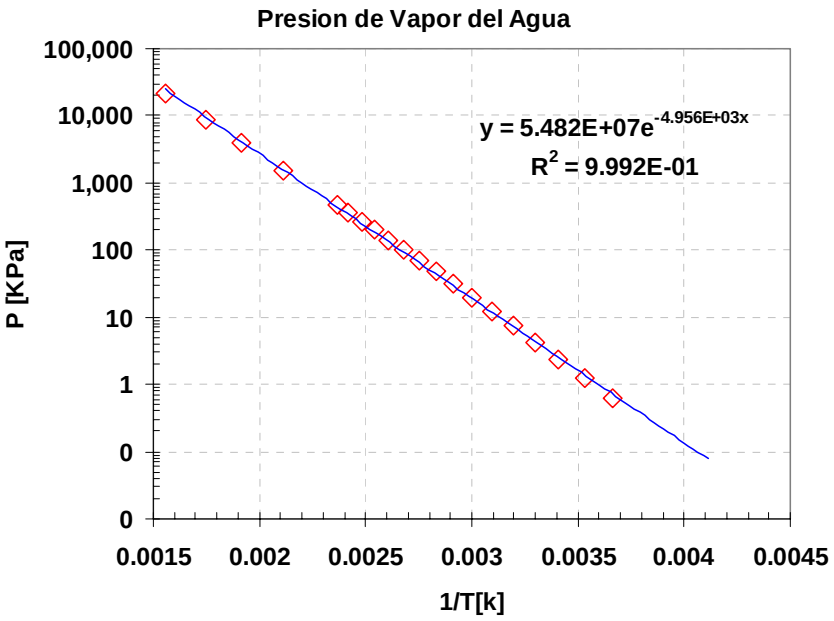


Figura 8: Presión de vapor del agua en K Pa como función de 1/T[K], para temperaturas comprendidas entre 0ºC y 370ºC. La dependencia mostrada claramente indica que la dependencia de la Presión de vapor sigue la tendencia predicha por la ecuación de Clausius-Clapeyron, ec.(47").

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \tag{50}$$

Cuando se aplica esta última expresión a una transición de fases como la curva líquido vapor, se obtiene la ecuación de Clausius-Clapeyron:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = -\frac{L_v}{T \cdot \Delta V} \tag{51}$$

donde L_v es el calor latente molar de la transición (evaporación) y ΔV la variación de volumen molar entre las dos fases (líquida y vapor). Esta expresión es útil para evaluar como varía la temperatura de ebullición o fusión al variar la presión. Por ejemplo si suponemos que $\Delta V = V_{vapor} - V_{liq} \approx V_{vapor} = RT/P$, la ecuación (47) se transforma en:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\frac{L_v \cdot P}{R \cdot T^2} \tag{52}$$

la cual puede ser integrada para dar una expresión analítica de la dependencia de la presión de vapor con la temperatura.

$$P_{vapor}(T) = P_0 \cdot \exp\left(\frac{L_v}{R}\left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right]\right) \tag{53}$$

Donde P_0 es la presión de vapor al al temperatura $T=T_0$.

- **Energía libre de Gibbs**, G(T,P,N) definida como:

$$G(T,P,N) = H(S,P,N) - T \cdot S = E(S,V,N) - P \cdot V - T \cdot S \tag{54}$$

A veces son útiles la siguientes relaciones:

$$S = -\left(\frac{\partial G(T,P,N)}{\partial T}\right)_{\boldsymbol{P}} \qquad \boldsymbol{y} \qquad V = \left(\frac{\partial G(T,P,N)}{\partial P}\right)_T \tag{55}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \tag{56}$$

Las relaciones (43), (47), (50), (51) y (56) son sólo algunos ejemplos de relaciones muy generales que se conocen como relaciones de Maxwell y ligan las segundas derivadas de las funciones termodinámicas fundamentales, respecto de sus variables características.[3,7]

Efecto Joule Thomson: Una propiedad importantes de muchos gases reales y vapores es la de enfriase cuando sufren una descompresión. Esta propiedad se explota para construir maquinas frigoríficas y refrigeradores domésticos y comerciales. Dado que estos procesos de descompresión se realizan en procesos isoentálpicos (dH=0), se defina el coeficiente de Joule Thomson[13] μ_{JT} como:

$$\mu_{JT} = \left[\frac{\partial T}{\partial P}\right]_H = -\frac{1}{C_P} \cdot \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T \tag{57}$$

Si μ_{JT} >0, el gas puede usarse como refrigerante. Se puede probar[13] que

$$\mu_{JT} = -\frac{1}{C_P} \cdot \left[\left(\frac{\partial E}{\partial P}\right)_T + \left(\frac{\partial (PV)}{\partial P}\right)_T\right] \tag{58}$$

Para un gas de Van der Waal, o sea un gas que obedece la ecuación de estado:

$$\left(P + n^2 \cdot \frac{a}{V^2}\right) \cdot (V - n \cdot b) = n \cdot R \cdot T \tag{59}$$

donde a y b son dos parámetros que dependen de gas que se usa. Esta ecuación también puede escribirse en la forma de la ecuación de estado de Berthelot:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \cdot \left(1 + \frac{9}{128} \cdot \frac{P \cdot T_c}{P_c \cdot T} \cdot \left(1 - 6\frac{T_c^2}{T^2}\right)\right) = n \cdot z \cdot R \cdot T \tag{60}$$

donde[13]:

$$a = \frac{16}{3} P_c \cdot V_c^2 \cdot T_c \qquad b = \frac{1}{4} V_c \qquad R = \frac{32}{3} \cdot \frac{V_c P_c}{T_c} \tag{61}$$

Los parámetros T_c, V_c y P_c se conocen como temperatura, volumen (molar) y presión criticas, el coeficiente z se conoce usualmente con el nombre de *coeficiente de compresibilidad*. El coeficiente de Joule-Thomson se relaciona con los coeficientes a y b por la relación:

$$\mu_{JT} = \frac{1}{C_P} \cdot \left(\frac{2a}{RT} - b - \frac{3.a.b}{R^2} \cdot \frac{P}{T^2}\right) \approx \frac{1}{C_P} \cdot \left(\frac{2a}{RT} - b\right) = \frac{3}{8} \cdot \frac{R}{C_P} \cdot \frac{T_C}{T} \cdot \left(\frac{T_c}{T} - \frac{1}{4}\right) \tag{62}$$

De este modo, es posible usar la ecuación de estado de Van der Waal para estimar el coeficiente de Joule-Thomson, como los parámetros a y b son positivos, se ve que es de esperarse que existirá una temperatura $T_{inv}(\approx 4.Tc)$, tal que para $T<T_{inv}$, $\mu_{JT}>0$, y el gas puede enfriase por efecto Joule-Thomson por debajo de esta temperatura . Esta claro asimismo que una gas ideal ($a=b=0$) no se puede usar como refrigerante ($\mu_{JT}(gas\ ideal)=0$).

Interpretación estadística de la entropía - Teoría de la Información. La entropía y la segunda ley de la termodinámica también pueden interpretarse microscópicamente (a nivel atómico o molecular) en términos estadísticos. Estrictamente esta interpretación no es un campo propio de la termodinámica clásica, que pude ser enunciada y usada en forma totalmente independiente de toda interpretación microscópica[9], sino de la *mecánica estadística*[6,7,15,16]. Para establecer esta conexión es útil introducir el concepto de *Incerteza*[10,16], *S(A)*, asociado a un experimento o proceso aleatorio A, que podría ser por ejemplo arrojar un dado o el resultado de una lotería. Es claro que antes de que efectivamente realicemos el experimento y conozcamos el resultado tendremos incerteza respecto de cual será el resultado. Lo que deseamos hacer es cuantificar esta incerteza a través de una función que denotaremos con S. Para el caso particular en que el experimento aleatorio *A* tenga <u>*n*</u> resultados posible y equiprobables, es natural exigir que:

- la función S(A) sea una función monótona creciente de *n*.

Es decir a mayor posibilidades de resultados posibles mayor será nuestra incerteza, esto lo sabemos intuitivamente cuando participamos de un sorteo que tiene *n* números, a medida que *n* aumenta más incierto es el resultado. Por el contrario si $n=1$ existe certeza en el resultado.
Otro requisito que exigimos a la función incerteza es que si tenemos dos experimentos aleatorio independientes A y B, (tiro de una moneda y un dado por ejemplo),

- la incerteza asociada al proceso combinado, debe ser la suma de las incertezas individuales, esto es:
  Si la incerteza de A es S(A) y la de B es S(B), siendo A y B independientes, entonces:

$$S(A.B) = S(A) + S(B) \tag{63}$$

Una función que satisface estos dos requisitos, para procesos equiprobables es:

$$S = k \cdot \ln n \tag{64}$$

Siendo n el número de resultados posibles (equiprobables), k es una constante cuyo valor depende del sistema de unidades adoptado para medir S. Si deseamos medir S en las unidades termodinámicas usuales ([S]=J/K), la constante $k=k_B= 1.38\ 10^{-23}$ J/K, por otro lado, si elegimos k=1/ln(2), las unidades de [S]=bit. Vemos que esta función es claramente una función monótona creciente con n . Para un proceso combinado $A.B$ en que A tiene n resultados posible y B tiene m resultados, todos equiprobables; es claro que si los procesos son independientes, los resultados del proceso combinado tendrá $n \times m$ resultados posibles. Por lo tanto: $S_{AB}=k.ln\ (n \times m)= k.ln\ (n) + k.ln\ (m)= S_A+ S_B$. Para el caso en que los resultados no sean equiprobables, es decir para el caso en que los distintos resultados tengan probabilidad p_i con $\sum_{i=1}^{N} p_i = 1$, la expresión (64) se generaliza en:

$$S = -k \cdot \sum_{i=1}^{N} \left(p_i \cdot \ln p_i \right) \tag{65}$$

que cumple con la condición de ser aditiva para procesos independientes y además, para el caso equiprobable en que $p_i=1/n$ se reduce a (64). En términos de la incerteza, que también se designa con el termino *entropía*, es posible definir el contenido de información de un mensaje de la siguiente manera. Imaginemos que estamos en una carrera de caballos, de la que nada sabemos a cerca de los caballos que corren, en estas circunstancia, lo más razonable es que todos los resultados posibles nos parecescan igualmente probables, nuestra incerteza acerca de resultado será $S= k.ln\ (n)$, con n= número de caballos que corren. Si alguien nos pasa un "dato" es decir nos da una información relevante, por ejemplo nos asegura fehacientemente que solo tres (n>3) de los caballos que corren son potenciales ganadores, esto claramente nos remueve incerteza respecto del resultado y podremos definir como el *contenido informático I o Información* del mensaje como la cantidad de incerteza que el mismo nos remueve, esto es:

$$I(mensaje) = Información = S_{despues} - S_{antes}\,. \tag{66}$$

Esta definición de información de un mensaje fue introducida inicialmente por C.E. Shannon en la década de 1940[14,16]. Claramente, si la información del mensaje fue irrelevante, por ejemplo alguien no dijo que ningún caballo es negro, esto no nos modifica nuestra incerteza y la información del mensaje es nula. Por el contrario, si alguien nos pasa el "dato" de cual caballo

saldrá primero, nuestra incerteza a cerca del resultado desaparece $S_{despues}$=0 y el mensaje tiene el máximo de información relevante para este ejemplo, carrera de caballo.

Este ejemplo ilustra la conexión entre *información* e *incerteza o entropía* de un resultado aleatorio. Imaginemos un mazo de naipes españoles de *N=48* cartas, si definimos como configuración microscópica de dicho mazo, aquella que determina que carta esta en cada posición de mazo; es decir una *configuración microscópica* estaría definida por ejemplo por: 1ra carta: 2 de espada, 2da carta: 7 de copa, 3ra carta: 5 de oro, etc. Por otro lado definiremos como *configuración macroscópica*, aquella que hace referencia a propiedades generales, por ejemplo el arreglo oro, copa, basto, espada, significa que en primer lugar están las cartas de oro (en cualquier orden) luego las de copa, basto y espada. Definiremos la entropía o incerteza de una dada configuración macroscópica, a la incerteza asociadas con todas las configuraciones microscópicas compatibles con la configuración macroscópica. Vemos que una configuración "ordenada" sería por ejemplo que las cartas estén en el orden: oros conforme a su numeración (1 de oro, 2 de oro, etc.) luego espadas, copas y bastos todos conforme a su numeración. Este arreglo tiene solo una forma microscópica de presentarse (n=1) y S=0. En este caso, decimos que este arreglo es *ordenado*, pues tenemos mucha información respecto a su estado microscópicos (máxima información posible). Por otro lado la configuración desordenada tiene *n= 48*! formas de presentarse y *S=k.ln 48!= k x 140.67*. Una configuración macroscópica semi-ordenada agrupada en grupos de oros, copas, bastos y espada en cualquier orden tendría una entropía S=*k. ln* (4!x 12!)= *k x 23.16.* Si mezclamos las cartas claramente obtendremos un estado desordenado, pues es el más probable (*n=48*!) y es el que tiene más entropía. Por lo tanto es razonable esperar que al mezclar las cartas, o sea al dejar que el sistema evolucione espontáneamente, el estado final será el más probable, que siempre será el más desordenado o sea del que tenemos menos información sobre su configuración microscópica. La probabilidad de que al mezclar las cartas logremos la ordenada, arriba mencionada sería $P \approx 1/48! = 8.05 \times 10^{-62}$.

Estas características se aplican a todos los sistemas, incluidos los sistemas físicos. Es decir los estados más probables son aquellos que tienen mayor entropía y por lo tanto sobre los que menos información tenemos de sus estructura microscópica. Por el contrario los estados ordenados, o sea aquellos de los que conocemos mucho de su estructura microscópica, son los que tienen menor entropía. Así una sustancia en estado gaseoso tiene mas entropía que un líquido y esté tiene mas entropía de que un sólido, donde sus átomos están en una red solo pueden vibrar. Si la tendencia al mayor desorden fuese la única condición impuesta por la naturaleza todo debería ser gaseoso. Pero sabemos que también los sistemas tiende a ocupar estados de menos energía, por eso cae de una cima una canica, y como los sólidos tiene menor energía que los líquidos y los gaseosos. La competencia de estas dos tendencias fundamentales de la naturaleza posibilita la existencia de sólidos, líquidos y gas.

Existe una aproximación muy útil, que haciendo uso de estas ideas permite calcular distribución de probabilidades de distribuciones de las que tenemos solo alguna información sobre la misma, que se llama el formalismo de Jaynes[16]. El mismo sostiene que la distribución más adecuada (menos prejuiciosa o sesgada) para describir una dada distribución de probabilidad es aquella que maximiza la entropía (59) compatible con la información conocida. Este proceso de maximización puede hacerse por ejemplo usando la técnica de maximización de los multiplicadores de Lagrange.

Ejemplo 1: Si de una distribución solo conocemos que tiene *N* resultados posibles, ¿cual es la distribución menos sesgada que podemos dar?. Según el formalismo de Jaynes sea aquella que maximice:

$$L = -k \cdot \sum_{i=1}^{N} \left(p_i \cdot \ln p_i \right) - \alpha \cdot \sum_{i=1}^{N} p_i \tag{67}$$

donde α es un multiplicador de Lagrange, que tiene en cuanta la condición (información) $\sum_{i=1}^{N} p_i = 1$. El resultados de encontrar el máximo es en este caso: $p_i=1/N$.

Ejemplo 2: Si de una distribución conocemos el valor medio de una magnitud *E*, es decir sabemos que:

$$< E >= \sum_{i=1}^{N} E_i \cdot p_i \qquad y \qquad \sum_{i=1}^{N} p_i = 1 \tag{68}$$

Entonces la función a maximizar será:

$$L = -k \cdot \sum_{i=1}^{N} \left(p_i \cdot \ln p_i \right) - \alpha \cdot \sum_{i=1}^{N} p_i - \beta \cdot \sum_{i=1}^{N} E_i \cdot p_i \,. \tag{69}$$

Resolviendo este problema de máximos con dos multiplicadores de Lagrange: α y β, obtenemos[7,16]:

$$p_i = \frac{1}{Z} \cdot \exp(-\beta \cdot E_i) \qquad con \qquad Z = \sum_{i=1}^{N} \exp(-\beta \cdot E_i) \,. \tag{70}$$

Donde β se elige de modo de satisfacer la condición:

$$< E >= \sum_{i=1}^{N} E_i \cdot p_i = \frac{1}{Z} \cdot \sum_{i=1}^{N} E_i \cdot \exp(-\beta \cdot E_i) \,. \tag{71}$$

La distribución de probabilidad (64) es muy común en muchos problemas la física y se llama distribución de Boltzmann, la misma permite calcular la probabilidad de ocupación de niveles discretos de energía E_i, a una dada temperatura (equivalente a la energía media de las particular del sistema). La función Z se conoce como función de partición[7,16]. El parámetro β depende de la temperatura (energía media de las moléculas) a través de la relación $\beta=1/k_B.T$. El formalismo de Jaynes y esta última distribución son los puntos de partida para el estudio de la termodinámica estadística o mecánica estadística[6,7,16].

Ejemplo 3: Si de una distribución conocemos el valor medio de una magnitud *E* y su desviación estándar σ_E, es decir sabemos que:

$$< E >= \sum_{i=1}^{N} E_i \cdot p_i \quad , \sigma_E^2 = \sum_{i=1}^{N} \left(E_i - < E >\right)^2 \cdot p_i \quad y \quad \sum_{i=1}^{N} p_i = 1 \tag{72}$$

la solución de maximizar la entropía sujeta a estas tres condiciones da:

$$p_i = \frac{1}{\xi} \cdot \exp(-\beta \cdot E_i - \gamma \cdot E_i^2) \quad con \quad \xi = \sum_{i=1}^{N} \exp(-\beta \cdot E_i - \gamma \cdot E_i^2) \tag{73}$$

para el caso continuo, en que $E_i \rightarrow x$, con x real y variando entre $(-\infty, \infty)$, (67) nos conduce a:

$$p(x) = \frac{1}{Z} \cdot \exp(-\beta \cdot x - \gamma \cdot x^2) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \cdot \sigma} \cdot e^{-\frac{(x-m)^2}{2\sigma^2}} \tag{74}$$

Que es la distribución normal de madia m=<E> y desviación estándar $\sigma=\sigma_E$. Vemos así que la distribución normal, es la distribución menos segada o prejuiciosa, si solo conocemos el valor medio y desviación estándar de la distribución. Esto justifica su empleo en el caso de la distribución de las componentes velocidades moleculares párale caso de un gas, que se uso para obtener (17). Asimismo, esto justifica el usar la distribución normal, cuando de una distribución de probabilidades solo conocemos el valor medio y la desviación estándar, como ocurre en muchos problemas, por ejemplo el problema de medición. Finalmente, la teoría de la información también permitió exorcizar de cuerpo de la termodinámica a los demonios de Maxwell. Los demonio de Maxwell son aquellos seres que dejando pasar de un recipiente a otro solo las moléculas rápidas, conducen a una violación del segundo principio de la termodinámica[2,10,14].

Apéndice A- Ejemplos de aplicación de la Termodinámica

1) **Física del inflador**: cuando se usa un inflador de bicicleta para presurizar un neumático, es común percibir que el extremo por donde sale el aire se calienta. ¿Cómo se puede entender este fenómeno?
   a) En principio uno podría suponer que dicho calor es consecuencia del roce del pistón con el cilindro del inflador. Sin embargo esta hipótesis se puede descartar fácilmente. Si se bombea el inflador sin conectar el mismo al neumático, o sea se bombea con la válvula del mismo abierta, el trabajo realizada por el pistón (roce) es el mismo que antes. Es fácil verificar que en este caso prácticamente no hay calentamiento del inflador. Por lo tanto es necesario buscar otra explicación para el fenómeno.
   b) Otra hipótesis que podemos proponer es que el calentamiento es consecuencia del trabajo que realizamos al comprimir el aire, para que el mismo pueda finamente presurizar la rueda que inflamos. Si esto es así, con solo bloquear (cerrar) la válvula del inflador y bombear, el extremo del inflador debería calentarse. Es fácil verificar que este es realmente el caso. Dado que el proceso de bombeo es generalmente rápido, el intercambio de calor del aire en el interior del inflador y el medio circundante es despreciable, esto es ΔQ=0. Según el primer principio tenemos:

$$\Delta U = -\Delta W = -P \cdot \Delta V \,. \tag{A-1}$$

En el proceso de compresión $\Delta V<0$ por lo tanto $\Delta U= m_{aire}\, c_{aire}\, \Delta T >0$, es decir $\Delta T >0$, o sea el aire del inflador se calienta al bombear con el mismo.

2) **¿Por qué un gas ocupa el máximo volumen posible?** Es sabido que un gas siempre ocupa el máximo volumen posible. Si tenemos un gas ideal en la mitad de un recipiente como el de la Fig.A.1, que tiene un válvula que comunica el compartimiento con gas con la mitad vacía, al abrir la válvula el gas se expande para ocupar todo el volumen. El proceso opuesto nunca se observa. En este proceso (Fig. A1-a), dado que estamos considerando un gas ideal, $\Delta U=0$, ya que la energía interna $U=f.n.RT/2$ no depende del volumen. Como la expansión es libre (el gas se expande a una región vacía) $\Delta W=0$. Nótese que estas mismas consideraciones valen para el proceso inverso, es decir una compresión espontánea del gas Por el primer principio $\Delta Q=0$. Vemos que estas consideraciones usando el primer principio no nos conducen a explicar por qué se expande el gas. Para calcular el cambio de entropía en el expansión libre, debemos buscar un camino reversible que nos lleve del mismo estado inicial al final.

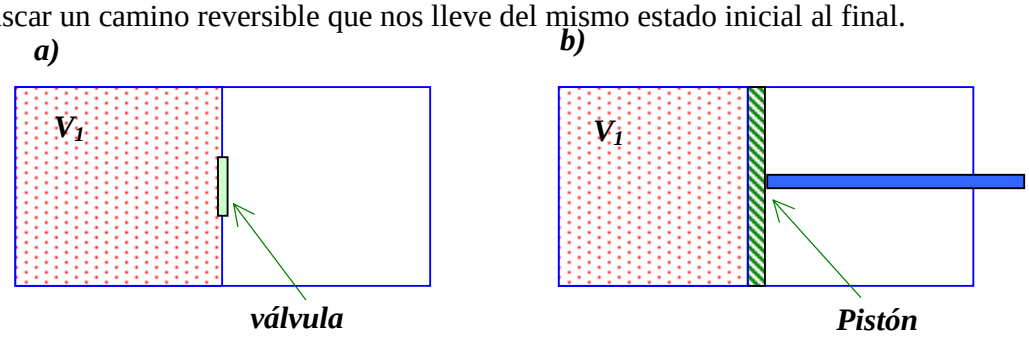


Fig. A1- Expansión libre de un gas ideal. a) Proceso irreversible, el gas originalmente esta en la mitad izquierda, mientras que la derecha está vacía. Al abrir la válvula, el gas ocupa ambos recipientes. b) Proceso equivalente al de la izquierda, pero a través de un proceso reversible.

Para ello, imaginemos que con el dispositivo ilustrado en Fig.A1.b) llevamos el sistema, por un camino isotérmico, del volumen inicial V_i al volumen final V_f. (En este caso $V_f>V_i$). En la Fig A2 se ilustra el proceso isotérmico.

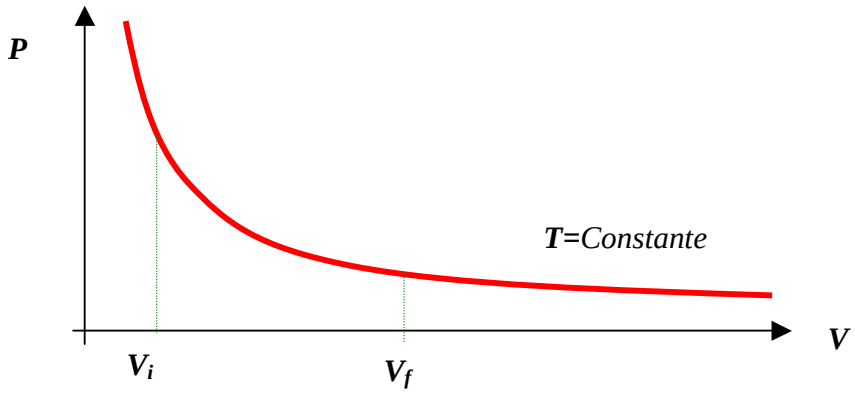


Fig. A2- Expansión reversible, isotérmica, de un gas ideal.

El cambio de entropía para este camino reversible será:

$$\Delta S_{if} = \int_i^f \frac{dQ}{T} = \int_i^f \frac{PdV}{T} = nR\int_{V_{i_1}}^{V_f} \frac{dV}{V} = nR\ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) = N \cdot k_B \cdot \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) \qquad \text{(A-2)}$$

que indica que: a) si $V_f > V_i$ el cambio de expropia será positivo. b) si $V_f < V_i$ el cambio de expropia será negativo. Por lo tanto, por el segundo principio, sólo la expansión espontánea ocurrirá espontáneamente. Si deseamos calcular la probabilidad de ocurrencia de que el sistema evolucione espontáneamente de un estado *i* a otro *f*, podemos usar las relación:

$$\Delta S_{if} = k_B \cdot \ln\left(\frac{\Pr ob_f}{\Pr ob_i}\right), \qquad \text{(A-3)}$$

donde $Prob_i$ y $Prob_f$ denotan las probabilidades de ocurrencia espontánea del estado *i* y *f* respectivamente. Por lo tanto:

$$\Pr ob_f = \Pr ob_i \cdot \exp\left(\frac{\Delta S_{if}}{k_B}\right). \qquad \text{(A-4)}$$

Combinado estas últimas expresiones tenemos:

$$\Pr ob_f = \Pr ob_i \cdot \left(\frac{V_f}{V_i}\right)^N. \qquad \text{(A-5)}$$

Por lo tanto, como $N \approx N_A$, si $V_f > V_i$ entonces $Prob_i >> Prob_f$ y viceversa.

3) **¿Por qué el calor fluye siempre de un cuerpo caliente hacia el frío?** Para comprender este proceso, notemos que el primer principio solo requiere que la energía se conserve. esto significa que, ignorando la disipación de calor al medio, que no es el punto central de este problema, todo el calor que sale de uno de los cuerpos se transfiere enteramente al otro. Pero esto se cumpliría también si al ceder calor el cuerpo frío al caliente, el cuerpo frío se enfriase más y caliente se calentara a su vez. Claramente esto no ocurre en la naturaleza espontáneamente.

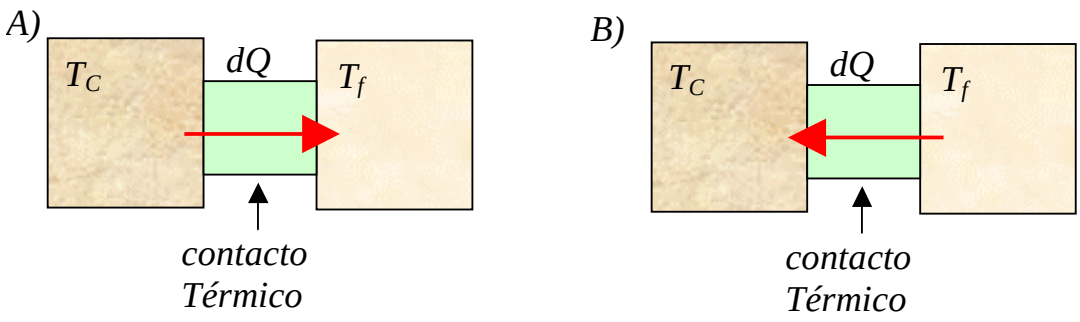


Fig. A3- Flujo de calor entre dos cuerpos en contacto térmico. (T_c>T_f). En el esquema A) el calor fluye del cuerpo caliente al frío. En el esquema B) el calor fluye del cuerpo frío al caliente.

Para calcular el cambio de entropía entre ambos cuerpos, supondremos que el contacto térmico contiene algún dispositivo que permite la transferencia del calor entre ambos cuerpos en forma reversible. Para el proceso indicado el la Fig. A3.A), recordando que el calor que sale del sistema es negativo y el que entra al mismo es positivo, el cambio de entropía total (dS(A))será:

$$dS(A) = -\frac{dQ}{T_c} + \frac{dQ}{T_f} = dQ\left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_c}\right). \qquad \text{(A-6)}$$

Como T_c>T_f entonces $\left(1/T_f - 1/T_f\right) > 0$, por lo tanto dS(A) >0. Para el proceso indicado en la Fig.A3.B), suponemos que el calor fluye del frío al caliente, en este caso el cambio de entropía (dS(B)) será:

$$dS(B) = +\frac{dQ}{T_c} - \frac{dQ}{T_f} = -dQ\left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_c}\right). \qquad \text{(A-7)}$$

Por lo tanto dS(B) <0. En conclusión, el segundo principio predice que solo el proceso indicado en la Fig.A3.A) es físicamente posible, en otras palabras, el calor siempre fluye espontáneamente del cuerpo caliente al frío, tendiendo a nivelar o igualar las temperaturas.

Entropía y microestados

Consideremos tener cuatro bolas, caracterizadas cada una con una letra **A,B,C** y **D**, y dos cajas. La pregunta que queremos responder es de cuantas formas diferentes se pueden redistribuir estas 4 bolas en las dos cajas. Definimos el "macroestado" o *configuración macroscópica*, como el numero de bolas a cada caja, sin distinguir que bola esta en cada caja o la caja. Por otro lado definimos los estados microscópicos o *configuración microscópica o microestado*, como el estado caracterizado con todos sus detalles, es decir que bola está en que caja. En la tabla A1siguiente se ilustran los distintos estados y el numero de ellos.

Vemos que el número de *o microestados, W,* compatibles con un dado macroestado, caracterizado digamos por el numero de bolas el la caja derecha, n_D se puede escribir como:

$$W(n_D, N_B) = \binom{N_T}{n_D} = \frac{N_T!}{(N_T - n_D)! \cdot n_D!}, \qquad \text{(A-8)}$$

donde N_T representa el numero total de bolas. Esta expresión tiene dos casos limites sencillos, una cuando N_T es pequeña y otra cuando en grande y es posible usar la aproximación de Stirling para calcular los factoriales. Para N pequeña es posible usar el algoritmo del triángulo de Tartaglia para obtener W:

N T							**1**						
						1		**1**					
2					**1**		**2**		**1**				
3				**1**		**3**		**3**		**1**			
4			**1**		**4**		**6**		**4**		**1**		
5		**1**		**5**		**10**		**10**		**5**		**1**	
6	**1**		**6**		**15**		**20**		**15**		**6**		**1**

(A-9)

Para valores grandes de N_T, usando la aproximación de Stirling ($n! \approx \sqrt{2\pi\, n} \cdot n^n e^{-n}$) tenemos:

$$W(n_D, N_B) \approx \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot \frac{N_T^{N_T}}{n^n \cdot (N_T - n)^{N_T - n}}, \qquad \text{(A-10)}$$

No es difícil demostrar que esta última expresión de W tiene un máximo cuando $n \approx N_T/2$, lo cual también es evidente para pequeños valores de N_T como se ve en la expresión (A-9). Es claro que un sistema de este tipo, en el que se lo deja evolucionar espontáneamente, llegara a un equilibrio compatible con este resultado. Una realización práctica seria tomar una caja con N_T=10 monedas, el numero de caras y sellos corresponde a lo que antes llamábamos caja derecha e izquierda. n es en este caso en número de caras. Si la caja se agita vigorosamente y se abre después, encontraremos que el estado de equilibrio (más probable) será el que corresponda aproximadamente a $n \approx N_T/2$. Este resultado será tanto más probable cuanto más grande sea N_T., ya que las desviaciones de este resultado es proporcional a $1/\sqrt{N_T}$.[6,7]

Según vimos, de acuerdo con la expresión (58), la entropía del sistema se puede escribir como:

$$S = k \cdot \ln\big(W(n_D, N_B)\big) \approx k \cdot \ln\left(\frac{N_T^{N_T}}{n^n \cdot (N_T - n)^{N_T - n}}\right), \qquad \text{(A-11)}$$

tendrá un máximo para W máximo. Por lo tanto el estado más probable, es desde luego aquel que tiene entropía mayor. De este modo, la aseveración “el sistema evoluciona al estado microscópico más probable ” es equivalente a decir “el sistema evoluciona al estado de mayor entropía”.

Microestados			**Macroestado**		***W***
Bolas en la caja Derecha	**Bolas en la caja**	**Nro. de Microestados**	**Nro. Bolas en caja Derecha**	**Nro. Bolas en caja Derecha**	**Nro. de estados**

	Izquierda				microscópicos compatibles con el macroscópico
ABCD	**Ninguna**	**1**	**4**	**0**	**1**
ABC	**D**	**1**	**3**	**1**	**4**
ABD	**C**	**1**			
ACD	**B**	**1**			
BCD	**A**	**1**			
AB	**CD**	**1**	**2**	**2**	**6**
AC	**BD**	**1**			
AD	**AC**	**1**			
BC	**AB**	**1**			
BD	**AC**	**1**			
CD	**AB**	**1**			
A	**BCD**	**1**	**1**	**3**	**4**
B	**ACD**	**1**			
C	**ABD**	**1**			
D	**ABC**	**1**			
Ninguna	**ABCD**	**1**	**0**	**4**	**1**

Tabla A.1- Descripción macroscópica y microscópica de cómo se distribuyen cuatro bolas (A,B.C y D) en dos cajas.[9]

♣ **Evaporación:** El proceso de evaporación de un liquido, por ejemplo agua, es en general un problema complejo, que depende de muchos factores, entre ellos: la temperatura T del liquido que determina la presión de vapor P_{sat}, al área $\boldsymbol{A}$ expuesta ala atmósfera, la presión parcial del liquido en la atmósfera P_p, las condiciones de viento sobre la superficie del liquido, etc. En equilibrio, la cantidad de moléculas que escapan del liquido es igual a las que entran en el. Las moléculas que entran al liquido, son aquellas que impartan contra la superficie del mismo. Si suponemos que de todas las moléculas en el vapor, 1/6 de las mismas chocan contra la superficie, el número de moléculas que entran en el liquido será:

$$\left(\frac{dm}{dt}\right)_{in} = \frac{1}{6}\cdot A\cdot \rho_{vapor}\cdot \bar{v}_{vapor} = \frac{1}{6}\cdot A\cdot \frac{P_p\cdot M}{R\cdot T}\cdot\sqrt{\frac{8\cdot R\cdot T}{\pi\cdot M}} \quad . \qquad \text{(A12)}$$

La taza de evaporación será la diferencia de la razón de las moléculas que escapan menos las que ingresan, suponiendo ausencia de vientos sobre la superficie, tenemos:

$$\left(\frac{dm}{dt}\right)_{Net} = \left(\frac{dm}{dt}\right)_{iout} - \left(\frac{dm}{dt}\right)_{in} = \frac{A}{6}\cdot\left(\rho_{vapor}\cdot\bar{v}_{vapor} - \rho_{parcial}\cdot\bar{v}_{vapor}\right) = \\ = \frac{2A}{3}\cdot\left(P_{vapor} - P_p\right)\cdot\sqrt{\frac{1}{2\pi\cdot M\cdot R\cdot T}}\,. \qquad \text{(A13)}$$

Para calcular la facción de moléculas que tienen una velocidad mayor que un determinado valor v_{esc}, Usando la distribución (17) tenemos:

$$P(v > v_0) = \int_{v_0}^{\infty}\frac{dN}{dv}\cdot dv = t_0^2\cdot\frac{Exp(-t_0^2)}{\sqrt{\pi}} + Ferc(t_0) \qquad con \qquad t_0 = \sqrt{\frac{3}{2}}\cdot\frac{v_0}{v_{RMS}}\,, \qquad \text{(A14)}$$

donde *Ferc(t)* es la función de error complementaria. Si $v_{esc} << v_{RMS}$:

$$P(v > v_0) \approx \frac{e^{-t_0^2}}{6\sqrt{\pi}}\cdot\left[t_0^2 + \frac{1}{t_0} - \frac{1}{2t_0^3} + \ldots\right], \quad si \qquad t_0 << 1 \qquad \text{(A-15)}$$

Para el caso de la evaporación, se podría suponer que la energía cinética mínima necesaria de las molecular es: $1/2\ M.v_0^2 \approx M\ .\ L_{ev}$, donde M es la masa molecular y L_{ev} el calor latente de evaporación por unidad de masa, de donde es posible estimar v_0. Similarmente, si se desea calcular la velocidad de escape de las moléculas de aires de la atmósfera terrestre, en este caso el valor de la velocidad v_0 sería la velocidad de escape $v_0 \approx v_{esc} = \sqrt{2GM_T / R_T} = \sqrt{2\cdot g\cdot R_T}$, donde M_T y R_T representan la masa y radio de la Tierra. G y g representan el valor de la constante universal de la gravedad y el valor de la aceleración de la gravedad en la superficie de la Tierra respectivamente.

Bibliografía

1. - *Física para Estudiantes de Ciencias e Ingeniería*- D. Halliday, R. Resnik y J. Walker. 4ta. Ed. (Trad. de *Fundamentals of Physics* – John Wiley & Sons, Inc. New York 1993). Muy buena presentación a nivel introductorio- un clásico.

2. - *Física - Principios con aplicaciones* - D. C. Giancoli - Prentice Hall México 1997 (Trad. de *Physics, Principles and Appplications* 4/E – Prentice Hall. New York 1995). Muy buena presentación de la termodinámica a nivel introductorio- formato moderno.

3. - *Fundamentos de Termodinámica* - O. Levenspiel - Prentince Hall - Mexico 1996. ISBN 968-880-942-X. . Nivel introductorio.

4. - *Calor y Termodinámica* - M.W. Zemansky - Aguilar - Madrid 1975 (Trad. de: *Heat and Thermodynamics* - 5th Ed. McGraw Hill N.Y. 1968). Excelente y muy completa

presentación de la termodinámica, un clásico. Buen equilibrio entre un texto teórico y experimental . Nivel introductorio - intermedio.

5. - *Física* - J. D. Wilson - Prentince Hall - Mexico 1996. ISBN 968-880-660-9. Nivel introductorio.

6. - *Física Vol.III – Física Cuántica y Estadística* - M. Alonso y E.J. Finn - Fondo Educativo Interamericano Ed. inglesa. Addison-Wesley- Reading Mass. 1967.- Fondo Educativo interamericano 1970. Nivel introductorio.

7. - *Física Térmica* - C. Kittel - Reverté - Madrid 1973. (Trd. del Ingles Thermal Physics John Willey and Sons N.Y. 1969). Excelente presentación de la termodinámica estadística a nivel introductorio.

8. - *Universidad del País Vasco*. Física. Un interesante pagina de simuladores de física y resúmenes: http://www.sc.ehu.es/sbweb/fisica/ . Sobre termodinámica específicamente ver: http://www.sc.ehu.es/sbweb/fisica/estadistica/estadistica.htm

9. - *Themodynamics and an Introduction to Themostatistics* - H. Callen - 2nd Ed. John Willey & Sons - N.Y. 1985 - Excelente presentación axiomática de la termodinámica. Nivel Intermedio-Avanzado.

10. - Baierlein R. *Entropy and the second law: A pedagogical alternative*. American Journal of Physics, 62 (1) January 1994, pp. 15-26. Este artículo conecta la multiplicidad de microestados que corresponden a un estado macroscópico particular, calcula la entropía de una forma sencilla e intuitiva.

11. - Lurié D., Wagensberg J. *Termodinámica de la evolución biológica*. Investigación y Ciencia, nº 30, Marzo 1979, p. 102-113.Después de introducir el concepto de entropía y su relación con el orden, estudia los seres vivos como sistemas termodinámicamente abiertos, que intercambian materia y energía con el mundo exterior.

12. - *Transferencia de Calor* - D.R. Pitts y L.E. Sissom- Mc Graw Hill - Bogotá-1979. (Trad. de: *Heat Transfer*. McGraw Hill N.Y. 1977). Excelente y muy completa presentación de la transferencia de calor, incluyendo conducción, radiación y convección. Nivel introductorio - intermedio.

13. - *Termodinámica para Químicos* - S. Glasstone - Aguilar Madrid 1970. (Trad. de: *Thermodynamics for Chemist* - 5th Ed. Van Nostrans Co. N.Y. 1947). Excelente y muy completa presentación de la termodinámica para químicos. Nivel introductorio - intermedio.

14. - *Demons, Engines and the Second Law* – Charles Bennett – Scient Am. Nov. 1987. - *Energy and Information* - M. Tribus and E.C. Mc Irvine Scient. Am Sep.1972-*Maxwell' s Demon* - W. Ehenberg - Scient.Am Nov. 1968.

15. - *Física Térmica* – C. Kittel – Ed. Reverté S.A. – Barcelona 1973 (Thermal Physics John Wiley & Sons, N.Y. 1969). Excelente y muy completa presentación de la termodinámica estadística, muchas aplicaciones. Nivel introductorio - intermedio.

16. - *Thermostatics and Thermodynamics* – Tribus – Van Nostran Co. N.Y. 1972. Muy Buena presentación de la teoría de la Información y el formalismo de Jaynes. Nivel introductorio - intermedio.- C. E. Shannon " *Mathematical Theory of Comunication*" Presentación original de la teoría de la Información.